



RECHERCHE EXPLORATOIRE DE NOUVEAUX MATERIAUX D'ELECTRODE NEGATIVE POUR BATTERIE SODIUM-ION

Cédric Michelet

► To cite this version:

Cédric Michelet. RECHERCHE EXPLORATOIRE DE NOUVEAUX MATERIAUX D'ELECTRODE NEGATIVE POUR BATTERIE SODIUM-ION. Chimie. Université de Nantes, 2014. Français. NNT: . tel-01110171

HAL Id: tel-01110171

<https://theses.hal.science/tel-01110171>

Submitted on 27 Jan 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL
MATIÈRE, MOLÉCULES, MATÉRIAUX EN PAYS DE LA LOIRE

Année 2014

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Recherche exploratoire de nouveaux matériaux d'électrode négative pour batterie sodium-ion

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Science des Matériaux
Spécialité : Physico-Chimie des Matériaux

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Cédric MICHELET

Le 5 mars 2014, devant le jury ci-dessous

Rapporteurs	Mme Rita BADDOUR-HADJEAN, directrice de recherche, ICMPE, Université Paris-Est Mme Laure MONCONDUIT, directrice de recherche, ICG-AIME, Université Montpellier 2
Examineurs	M. Rémi DEDRYVÈRE, professeur des universités, IPREM, Université de Pau et des Pays de l'Adour M. Jesús SANTOS-PEÑA, maître de conférences, Université François Rabelais, Tours M. Thierry BROUSSE, professeur des universités, IMN, Université de Nantes M. Olivier CROSNIER, maître de conférences, IMN, Université de Nantes M. Philippe MOREAU, maître de conférences, IMN, Université de Nantes M. Guy OUVREARD, professeur des universités, IMN, Université de Nantes

Directeur de thèse : M. Philippe MOREAU

Co-directeur de thèse : M. Thierry BROUSSE

Co-encadrant de thèse : M. Olivier CROSNIER

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration entre deux laboratoires : l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) et le Laboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés (LGMPA). Durant mon travail de thèse, ces deux laboratoires ont fusionné ne formant plus que l'IMN. Je tiens donc tout d'abord à remercier Guy Ouvrard, directeur, pour son accueil au sein de l'IMN. Je tiens également à le remercier de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je voudrais également remercier Thierry Brousse en tant qu'ex-directeur du LGMPA de m'avoir accueilli dans ces locaux et d'avoir co-encadré cette thèse.

Egalement, je voudrais remercier Dominique Guyomard, chef d'équipe de l'équipe Stockage et Transformation Electrochimique de l'Energie à laquelle j'appartenais pour son accueil et ses commentaires éclairés.

Les travaux ont été réalisés dans le cadre du projet PERLE2 (Pole d'Excellence de la Recherche Ligérienne en Energie). Je remercie donc la région pour son support financier. Je remercie, pour des raisons similaires, l'Université de Nantes, Polytech'Nantes et la ville de Nantes.

Je voudrais également remercier Rita Baddour-Hadjean et Laure Monconduit, toutes deux directrices de recherche, d'avoir accepté de juger mon travail en tant que rapportrices, et donc également d'avoir pris du temps pour la lecture du manuscrit et l'apport de corrections et de commentaires. Je remercie également Rémi Dedryvère et Jesús Santos-Peña de s'être intéressé à mon travail et d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Surtout, je remercie mes encadrants de m'avoir accompagné tout au long de cette thèse.

En premier lieu, je remercie donc Philippe Moreau, mon directeur de thèse. Nous avons partagé le même bureau ces trois dernières années. Cela m'a permis de constater la quantité de travail importante qui l'incombait. Malgré cela, il a su m'aiguiller correctement et rester disponible pour répondre à mes questions. Je le remercie donc pour son encadrement, ses bons conseils et le temps qu'il a accepté de porter à mon travail.

Je remercie également Olivier Crosnier, maître de conférences, d'avoir co-encadré ce travail. Olivier était également très présent lors des réunions, et j'ai beaucoup apprécié l'effort de pédagogie qu'il a su m'accorder. C'est aussi lui qui m'a fait répéter plusieurs fois les veilles d'orales en conférence. Merci pour ça.

Thierry Brousse a été moins disponible, certainement de par ses nombreuses activités. Lorsqu'il était présent, il a toutefois su apporter beaucoup à ce travail (œil de lynx sur la DRX in situ par exemple).

Il faut également que je remercie les différentes personnes qui m'ont transmis des compétences scientifiques et/ou aidées sur des manips. Je remercie donc Luc Lajaunie de m'avoir appris la microscopie et l'EELS (moins pour le racket à la chouquette), ainsi que Eric Gautron (aussi pour les trocs de badges, vélos ou voitures) et Nicolas Gauthier (pour les échanges sur la politique et la morale notamment). Je remercie également Camille Lafontaine et Stéphanie Belin d'avoir veillé tardivement au synchrotron afin de passer mes échantillons. Je ne leur ai pas facilité la tâche. Je remercie Pierre-Emmanuel Petit pour la diffraction des rayons X, Sabrina Salmon et Etienne Janod pour la synthèse des AV_4S_8 et les discussions

autour de ces matériaux, Patrick Soudan pour l'électrochimie. Je remercie Nicolas Dupré pour la RMN du solide et toute l'équipe ST2E pour les discussions. Je remercie également les techniciens, informaticiens, secrétaires... indispensables au bon fonctionnement du laboratoire : Mauricette Chabot, Isabelle Berthaud, Guylaine Nicolas, Andrée Hulbert, Nathalie Barreau, Richard Baschera, Catherine Rochas, Julie Bonneton, Laurent Cournede, Didier Guillot, Fanch Guillou, Virgile Leroux...

L'IMN, c'est aussi de nombreux amis. Ainsi, je remercie le groupe « belote » avec Fred, Arnaud, Romain, Gildas, Léo, Amand, Vincent, Lénaïc, Jean-Jo. Le groupe « ST2E » avec Nathalie, Magali, Marine, Audray, Nicolas, Margaux, Henry, Rémi, Gael (merci pour son introduction à Python), Driss avec qui j'ai sillonné les rues de San Fransisco, Alexandre P. Je remercie également toute l'équipe du CMC (Florent, Nicolas S, Pascal...), et l'équipe du site chanterrie (Alban, Claudia, Renaud, Camille...). Les « coureurs » : Léonard et P-E surtout, je crois que je ne vous rattraperai jamais mais j'ai adoré la dépense physique et les nombreuses discussions pendant et après course. Particulièrement, je remercie Alexandre G. qui m'a beaucoup aidé et apporté durant les 5 dernières années.

Je remercie également les « anciens ». J'en vois encore certains, toujours avec plaisir : Jean-Marc, Nadège, Victor, Laetitia, Élodie, Stéphane, Khalid, Philip...

J'en arrive aux camarades hors laboratoire avec qui j'ai partagé des bons moments ces trois dernières années et qui ont suivi de près ou de loin ces travaux. Je remercie donc, pour leurs corrections ou leur soutien les potes du vignoble, les Zickos, les jasseux de Marciac, les maladroits et cie ainsi que « les gens des Céméa » ou autres bénévoles et professionnelles de l'animation. Je souhaite citer Matthieu, Charline, Benoît (le seul correcteur orthographique m'ayant parlé du fond), BenJ (gredin de la première heure et formateur musical particulier), Erwan (le voisin), Simon et Evelyne (la détente par le temple du ciel), Marcel et Sabine pour le Fusion, Mathildepedia, Manu, Sylvain et Mélanie (on se retrouve à la réunion), Georges...

Il faut également que je cite les personnes qui m'ont accueilli pendant ma période « squat de fin de thèse » : Eric, Marika et leurs chats, Alexandre (encore), Sandrine et leur chat, la colloc du jardin des plantes et celle de Mangin.

J'ai vécu avec beaucoup de personnes différentes ces dernières années. Je tiens à citer Gwen, Soizic, Gundi (partenaire de joggings matinaux et prof d'allemand), Antoine (Pas vu la salière...), Charline (l'autre ado de la colloc : poulet ! poulet !) et Clémentine (arrête de te la péter avec ton citron ou ça va se régler à coups de calendos !).

Un merci particulier aux premiers, voire aux fondateurs de la collocation, amateurs de jeux, comme moi. Coline, pour ses histoires rigolotes et sa bonne humeur, Hugo, pour sa clownerie et l'activité physique. Activité physique que je pratiquais aussi avec Rémi, merci à lui pour les longs débats de société et les dimanches aprèm posés.

Je remercie également Kim qui m'a apporté beaucoup depuis un an et qui a supporté toutes mes plaintes des derniers mois de thèse. Tu as également relu le manuscrit quasi-intégralement. Merci de ton soutien, je sais que ce n'était pas toujours facile.

Je finirais par ma famille. Merci donc à Nolwenn, pour les squats de canapés du vendredi soir et les discussions. Elles auront parfois lieu à Lille maintenant. Merci à Élodie pour les dimanches après-midis boulot (hum, enfin tu vois quoi). Future professeure en ZEP (je sais on ne dit pas comme ça), tu l'auras bien mérité ton CAPES! Merci à Monique d'être le pilier parfois discret de tout ce petit monde, il suffit de partager un problème avec toi pour qu'il soit résolu. Merci enfin à Rémi, mon mentor de la mécanique et du potager avec qui il est agréable de faire, défaire et refaire le monde (encore diraient les filles) jusqu'au dessert et même parfois après le café.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : LES BATTERIES SODIUM-ION : ETAT DE L'ART ET BIBLIOGRAPHIE	5
I) LES BATTERIES LI-ION	7
<i>Introduction</i>	7
1) <i>Fonctionnement</i>	9
2) <i>Grandeurs caractéristiques et performances</i>	12
3) <i>Les matériaux d'électrodes</i>	14
b) <i>Insertion</i>	16
c) <i>Alliages et métaux</i>	17
4) <i>Problème de l'approvisionnement en lithium</i>	21
II) LES BATTERIES SODIUM-ION	23
1) <i>Les batteries fonctionnant à l'ion sodium</i>	23
a) <i>Les batteries haute température au sodium fondu</i>	23
b) <i>la batterie sodium-air</i>	25
2) <i>Un renouveau des batteries sodium-ion</i>	26
3) <i>Les matériaux d'électrode positive</i>	28
a) <i>Oxydes, sulfures et fluorures</i>	29
b) <i>Phosphates, fluorophosphates et fluorosulfates</i>	30
c) <i>Bilan des matériaux de positives</i>	31
4) <i>Les électrolytes</i>	32
III) LES MATERIAUX DE NEGATIVES POUR BATTERIES SODIUM-ION	34
1) <i>Le carbone</i>	35
2) <i>Les oxydes de métaux de transition</i>	38
a) <i>Les matériaux d'insertion</i>	39
b) <i>Les matériaux de conversion</i>	42
3) <i>Les alliages</i>	44
4) <i>Bilan des matériaux de négative</i>	48
RÉFÉRENCES	52
CHAPITRE 2 : L'ETAIN, MATERIAU POTENTIEL D'ANODE POUR LES BATTERIES SODIUM-ION	61
I) L'ETAIN : UN MATERIAU D'ALLIAGE PROMETTEUR	63
1) <i>Les alliages possibles: capacité et expansion volumique</i>	63
2) <i>L'étain en tant que négative dans les batteries lithium-ion</i>	67
a) <i>Tenue en cyclage de l'étain métallique</i>	67
b) <i>L'utilisation d'une matrice</i>	68
c) <i>la nanostructuration</i>	70
II) DEPOT ELECTROCHIMIQUE D'ETAIN	72
1) <i>Dépôts électrochimiques d'étain dans la littérature et dans l'industrie</i>	73
2) <i>Des dépôts électrochimiques simples et peu coûteux : une solution à base de chlorure d'étain</i>	74
3) <i>Caractérisation de deux types de structuration de l'étain</i>	78
III) UTILISATION DES DEPOTS OBTENUS DANS DES BATTERIES SODIUM-ION	84
1) <i>Cyclage des électrodes : matériel et conditions</i>	84
a) <i>Montage et composition des accumulateurs</i>	84
b) <i>Conditions des analyses électrochimiques</i>	85
2) <i>Cyclage de l'étain</i>	86
a) <i>Des premiers cyclages sans application de pulse de courant</i>	86
b) <i>De nouveaux résultats dans la littérature</i>	88
c) <i>Application d'un pulse de courant avant cyclage</i>	89
3) <i>Etudes électrochimiques et tenue en cyclage</i>	91
a) <i>Cyclabilité</i>	91
b) <i>Etude électrochimique en fonction du régime</i>	92
b) <i>Ajout de carbonate de fluoroéthylène dans l'électrolyte</i>	95
4) <i>Etude post-mortem des échantillons d'étain : une destruction de la nanostructuration</i>	96
5) <i>Voies d'optimisation des batteries sodium-ion à base d'étain</i>	99

CHAPITRE 3 : AV_4S_8, DES MATERIAUX A GRANDE CAPACITE SPECIFIQUE	107
I) LE MATERIAU AV_4S_8	109
1) <i>Présentation du matériau AV_4S_8 ($A=Ga, Ge$)</i>	109
2) <i>Synthèse et caractérisation du matériau</i>	111
3) <i>Préparation de l'électrode composite</i>	114
II) LES MATERIAUX AV_4S_8 : TESTS EN BATTERIE	116
1) <i>Cyclage des batteries</i>	116
2) <i>Observation des électrodes par microscopie et EDX.....</i>	125
3) <i>Influence de quelques paramètres expérimentaux.....</i>	127
a) <i>Irrégularité de la courbe typique de potentiel en fonction de la réaction avec le sodium</i>	127
b) <i>Influence du régime.....</i>	129
c) <i>Importance du potentiel de coupure en réduction sur la tenue en cyclage</i>	130
III) COMPARAISON AVEC D'AUTRES MATERIAUX	132
1) <i>Gallium et germanium.....</i>	132
a) <i>Gallium.....</i>	132
b) <i>Germanium</i>	135
2) <i>Le soufre et les composés à base de soufre</i>	137
a) <i>Le soufre.....</i>	137
b) <i>Ga_2S_3</i>	139
IV) AMELIORATION DU DISPOSITIF	141
1) <i>Vers une batterie complète.....</i>	141
2) <i>D'autres matériaux doivent être testés.....</i>	144
3) <i>Quelques autres exemples d'améliorations possibles du dispositif.....</i>	147
CHAPITRE 4 : AV_4S_8, SPECTROSCOPIES ET MECANISME	155
I) ETUDES DES ESPECES FORMEES DURANT LE CYCLAGE	157
1) <i>DRX in situ</i>	157
2) <i>RMN du solide.....</i>	164
II) OBSERVATION A L'AIDE DU MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION	168
1) <i>Le microscope</i>	168
2) <i>Préparation des échantillons</i>	169
3) <i>Observation des électrodes et EDX.....</i>	170
III) LA SPECTROSCOPIE DE PERTE D'ENERGIE DES ELECTRONS AFIN D'EVALUER LE DEGRE D'OXYDATION DU VANADIUM DURANT LE CYCLAGE	172
1) <i>La spectroscopie par perte d'énergie des électrons : présentation de la technique</i>	172
2) <i>Le rapport $L3/L2$ du vanadium : objectif dans le cas du matériau AV_4S_8.....</i>	173
3) <i>Le rapport $L3/L2$ du vanadium : technique utilisée, acquisition et traitement des spectres</i>	174
a) <i>Instrumentation et acquisition des spectres</i>	175
b) <i>Traitement des spectres</i>	176
c) <i>Extraction du rapport d'aire $L3/L2$.....</i>	178
d) <i>Le rapport $L3/L2$ du vanadium : analyse des résultats</i>	180
e) <i>Conclusion.....</i>	183
IV) SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X DU VANADIUM ET DU GERMANIUM	184
1) <i>La spectroscopie d'absorption des rayons X : présentation de la technique</i>	184
a) <i>Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X.....</i>	184
b) <i>Le XANES et l'EXAFS</i>	185
c) <i>Fluorescence X</i>	186
d) <i>Préparation des échantillons, matériel et traitement des spectres</i>	186
2) <i>Résultats de XANES au seuil K du vanadium et du germanium sur un échantillon de GeV_4S_8 à différents stades électrochimiques.....</i>	189
a) <i>Résultats de XANES au seuil K du vanadium.....</i>	189
b) <i>Résultats de XANES au seuil K du germanium</i>	191
3) <i>Résultats d'EXAFS au seuil K du germanium et du vanadium sur un échantillon de GeV_4S_8 à différents stades électrochimiques.....</i>	193
a) <i>Résultats d'EXAFS au seuil K du vanadium.....</i>	193
a) <i>Résultats d'EXAFS au seuil K du germanium</i>	203
IV) CONCLUSIONS CONCERNANT LE MECANISME.....	210
CONCLUSION GENERALE	221
ANNEXES	225

Introduction générale

L'Homme a besoin d'énergie. Une des principales particularités de celui-ci par rapport aux autres espèces a été, depuis la domestication du feu (-500 000 ans), d'apprendre à exploiter les sources d'énergie disponibles dans la nature afin d'impacter sur sa vie et son environnement. Durant les 3 derniers siècles, la maîtrise progressive de différentes techniques de transformation de l'énergie (machine à vapeur puis développement de l'électricité, invention du moteur à explosion...) a permis une croissance considérable de la quantité de travail mécanique disponible. Ce travail mécanique, utilisé à travers des machines variées a eu pour conséquence une transformation radicale de notre société. Les conséquences de l'accroissement de l'énergie disponible et du progrès technique qui lui est associé touchent aujourd'hui tous les aspects de notre société. Ainsi, sur les cinquante dernières années l'espérance de vie mondiale est passée de 46 à 68 ans^[1]. Le confort a considérablement augmenté. Le temps de travail sur les 60 dernières années a baissé de 25% dans les pays développés^[2]. Les déplacements, le chauffage et l'accession aux biens sont désormais facilités.

Aujourd'hui, notre mode de vie est devenu complètement dépendant de l'énergie et cette qualité de vie a contribué à une explosion de la démographie mondiale^[3]. Couplée à une espérance de vie accrue, cet aspect entraîne l'Homme vers de nouveaux défis énergétiques. Ainsi, de nombreuses sources d'énergie qui autrefois paraissaient inépuisables se révèlent limitées à l'échelle planétaire (charbon, pétrole, gaz, uranium...). De plus, l'émission de gaz à effet de serre engendrée par ces mêmes sources d'énergie dites « fossiles » a atteint un niveau tel qu'il devient une menace pour l'avenir de la planète. Depuis plusieurs dizaines d'années, la communauté de la recherche met en garde contre le dérèglement climatique notamment à travers le Groupe International sur l'Evolution du Climat (GIEC) qui a été créé en 1988 par l'Organisation des Nations Unies (ONU). L'opinion publique mondiale prenant peu à peu en compte ces deux problématiques, une transition énergétique ouvrant la voie aux énergies renouvelables est en cours.

La plupart des sources d'énergies renouvelables (solaire, éolien), sont intermittentes et doivent donc être associées à un système de stockage de l'énergie. Parmi ces systèmes, le stockage électrochimique est une solution efficace et pratique. Au delà du développement de modules stationnaires à grande échelle, ce type de stockage de l'énergie s'est énormément développé ces dernières dizaines d'années car il est parfaitement adapté à la mobilité, de par

le poids et le volume faible de ce genre de dispositifs. Ainsi, il convient actuellement aux technologies mobiles (domaine de la communication) ainsi qu'aux véhicules individuels (domaine de la mobilité).

Parmi les différents systèmes de stockage de l'énergie sous forme chimique, la batterie lithium-ion s'est imposée depuis une dizaine d'années, dans ces deux derniers domaines au regard de l'énergie et de la puissance que ce type de dispositif peut restituer^[4]. Ainsi, elle équipe aujourd'hui l'immense majorité des dispositifs électroniques mobiles et sa part dans le véhicule électrique est amenée à atteindre 100% d'ici quelques années. Or, d'un point de vue économique, les réserves de pétrole s'amenuisant, le moteur électrique sera prochainement plus rentable pour le particulier que le moteur thermique. Cela entraînera probablement, d'ici moins de 50 ans, le renouvellement complet du parc automobile mondial^[5].

Alors, il est légitime de se poser la question des réserves de lithium. En effet, dans le cas fort probable d'une utilisation intensive de cette ressource suite à la pénurie de pétrole, une insuffisance en élément lithium est envisagée par certaines études d'ici une centaine d'années^[6]. Surtout, la position géographique mondiale de ces ressources est inégale^[7] et étant donné le contexte géopolitique mondial actuel, une dépendance forte à un petit nombre de pays est à proscrire dans le cadre d'un développement durable généralisé.

Le sodium est présent en abondance dans tous les océans du globe. Les batteries sodium-ion sont fondées sur le même principe que les batteries lithium-ion et présentent une densité d'énergie et une densité de puissance quasi équivalentes pour un développement de la technologie beaucoup plus récent.

La recherche autour des batteries sodium-ion, initiée durant les années 1980 a été délaissée au profit de celle sur les batteries lithium-ion^[8, 9]. Elle émerge de nouveau aujourd'hui au niveau mondial et le nombre de publications augmente de façon exponentielle depuis 2010.

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans cette tendance et s'intéresse plus spécifiquement aux matériaux d'électrode négative puisque le sodium ne s'insère pas aussi bien que le lithium dans le graphite, principal matériau d'électrode négative dans les batteries lithium-ion. Elle se caractérise par un caractère exploratoire puisque de nombreux matériaux ont été envisagés et qu'une partie d'entre eux a été testée expérimentalement.

La première partie présente tout d'abord de façon succincte, le fonctionnement des accumulateurs lithium-ion et les matériaux d'électrodes classés en fonction de leur mode de

réaction avec les ions lithium. Après quoi, les limites des batteries lithium-ion sont expliquées et la batterie sodium-ion est introduite. La littérature récente accompagnant ces batteries et les matériaux qui lui sont associés est ensuite développée, en particulier concernant les électrodes négatives.

Dans un second chapitre, les différents éléments chimiques du tableau périodique sont évalués de façon théorique en tant qu'électrodes négatives de batterie sodium-ion afin de dégager les éléments les plus prometteurs, en l'occurrence le silicium, l'étain et le soufre. Le silicium est rapidement éliminé expérimentalement lorsqu'il est effectué le constat que le sodium ne réagit pas électrochimiquement avec cet élément, contrairement au lithium. Un autre élément, l'étain, est alors particulièrement développé et des expériences sont menées afin d'en évaluer les caractéristiques électrochimiques. Ce chapitre permet, en outre, d'introduire quelques méthodes et moyens expérimentaux.

Dans un troisième chapitre, les matériaux sur lesquels s'est principalement focalisé ce travail de thèse, les chalcogénures AV_4S_8 ($A=Ga, Ge$), sont introduits. Après un point sur la synthèse et la mise en forme de cette famille de matériaux, les études électrochimiques sont présentées. Les matériaux AV_4S_8 présentent une haute capacité spécifique, un bas potentiel de cyclage et ont une bonne tenue en cyclage. Les résultats obtenus, lors de tests en batterie complète avec $NaFePO_4$ en tant qu'électrode positive sont également décrits.

Enfin, le dernier chapitre s'intéresse plus spécifiquement au mécanisme réactionnel lors du cyclage d'une électrode composée de AV_4S_8 vis-à-vis du sodium à l'aide, notamment, de différentes méthodes de spectroscopies.

Une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus lors de ce travail de thèse et en aborde les perspectives.

- [1] <http://www.ined.fr/>.
- [2] http://www.insee.fr/fr/themes/document.asp?ref_id=ip1273.
- [3] <http://www.prb.org/>.
- [4] Tarascon, J.M. and Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414**(6861), 359-367.
- [5] <http://www.ffe.de/en>, R.C.F.E.E.
- [6] Grosjean, C., Miranda, P.H., Perrin, M. and Poggi, P. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16**(3), 1735-1744.

- [7] Research, M.I. The Trouble with Lithium 2 Under the Microscope. 2008.
- [8] Ge, P. and Foulletier, M. Electrochemical intercalation of sodium in graphite. *Solid State Ionics*, 1988, **28-30**(2), 1172-1175.
- [9] Abraham, K.M. Intercalation positive electrodes for rechargeable sodium cells. *Solid State Ionics*, 1982, **7**(3), 199-212.

Chapitre 1

Les batteries sodium-ion : état de l'art et bibliographie

Cette thèse concerne les batteries sodium-ion et plus particulièrement l'électrode négative de ces batteries. L'objectif de ce chapitre est de réaliser une vue globale de la bibliographie, souvent très récente, autour des batteries sodium-ion. Le renouveau de ce sujet dans la littérature initiée au début des années 2010 environ en fait un champ finalement assez récent dans la littérature. Afin de poser quelques bases électrochimiques, et mettre en valeur la filiation entre les composés au lithium et ceux au sodium, la première partie de ce chapitre sera dédiée aux batteries lithium-ion, qui sont étudiées intensivement depuis plus de 30 ans. Dans une deuxième partie, les nouvelles batteries sodium-ion et les champs de recherche qui y sont associés seront développés. Enfin, dans une troisième partie, nous parlerons plus précisément des électrodes négatives de batteries sodium-ion.

I) Les batteries Li-ion

Introduction

Un générateur électrochimique est un système permettant de fournir de l'énergie électrique à partir d'énergie chimique. Il existe deux catégories de dispositifs électrochimiques identifiées par la réversibilité ou non des réactions chimiques impliquées :

- un générateur électrochimique primaire est un système pouvant délivrer de l'énergie une seule fois. Il s'agit de la décharge de la batterie.

- à l'inverse, un générateur électrochimique secondaire peut subir un grand nombre de décharges et de charges, le stockage de l'énergie se réalisant alors à travers des réactions réversibles.

Comme il a été rappelé dans l'introduction générale, les générateurs électrochimiques sont devenus indispensables dans notre société, que ce soit pour stocker l'énergie provenant des sources d'énergies renouvelables (intermittentes par nature), pour le véhicule électrique (offrant la possibilité d'autres sources d'énergies que les énergies fossiles pour le déplacement) ou pour les dispositifs électroniques portables.

Cette introduction permet à travers les étapes essentielles de l'histoire des batteries rechargeables un rappel non exhaustif des différents types d'accumulateurs et l'histoire de ceux-ci.

Le premier générateur électrochimique primaire est la pile à colonne de Volta, développée en 1800 par Alexandre Volta. Il s'agit de l'empilement de disques de drap imbibé d'eau salée puis de cuivre, puis de zinc répétés tout le long d'une colonne. Lors de la décharge de ce système, les disques de zinc sont dissous et il y a un dégagement d'hydrogène. Beaucoup d'autres générateurs électrochimiques primaires vont être conçus par la suite. Parmi ceux-ci, citons la pile Daniel (1836), la pile Leclanché (pile saline, 1866) et la pile alcaline (1899).

L'accumulateur au plomb a été inventé en 1859 par le français Gaston Planté. Il s'agit de la première batterie. Les réactions électrochimiques associées concernent l'anode au plomb et la cathode en oxyde de plomb. L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique. Cet accumulateur, ayant une faible énergie massique (masse du plomb élevée), mais fournissant un courant de grande intensité, est aujourd'hui encore utilisé dans l'automobile (démarrage des moteurs thermiques) ainsi que dans l'industrie.

Les accumulateurs nickel-cadmium sont inventés en 1898 par Waldemar Jungner. Il s'agit d'un accumulateur composé d'une électrode négative en cadmium et d'une électrode positive en oxyhydroxyde de nickel. L'électrolyte utilisé est l'hydroxyde de potassium comme dans les piles alcalines. Cet accumulateur a fait l'objet d'une exploitation industrielle à partir des années 1950. Il avait de nombreux atouts, comme sa charge rapide et sa grande durée de vie en nombre de cycles de charge et de décharge. Aujourd'hui il tend à disparaître à travers le monde, notamment à cause de la dangerosité du cadmium pour la santé.

Les batteries nickel-hydrure métallique sont apparues en 1973. Dans ces batteries, le cadmium, composé toxique, a été remplacé par un hydrure métallique qui permet le stockage de l'hydrogène. Elles ont également l'avantage aujourd'hui de présenter une capacité plus importante que les batteries nickel-cadmium. Elles remplacent peu à peu celles-ci. Ces accumulateurs secondaires équipent les appareils électroniques et les voitures hybrides des années 1990 et 2000. L'inconvénient de ces systèmes est qu'ils ont une durée de vie limitée à cause de la dégradation de l'électrode, surtout à puissance élevée. Bien que cet accumulateur soit adapté pour certaines applications, la croissance du marché autour de ces systèmes est en perte de vitesse au profit des accumulateurs lithium-ion qui ont un domaine d'application de plus en plus large (Figure 1).

Les batteries lithium-ion ont été tout d'abord proposées dans les années 1970 par M. S. Whittingham^[1]. Elles ont connu une série d'améliorations en recherche dans les années 1980

avec la découverte de l'utilisation du graphite comme électrode négative et du LiCoO_2 comme électrode positive^[2]. La première batterie lithium-ion est commercialisée par Sony en 1991. Aujourd'hui une quantité croissante de systèmes est alimentée à l'aide de batteries lithium-ion au détriment des autres batteries rechargeables comme il est possible de le voir sur la Figure 1.

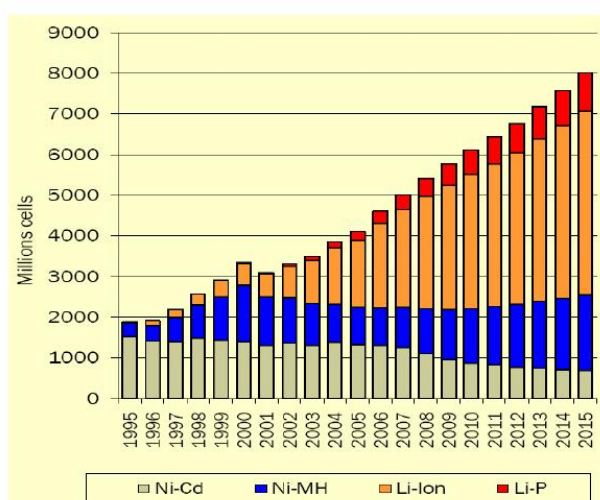


Figure 1 : Marché des électrodes secondaires dans le monde^[3]

En effet, le lithium présente de nombreux avantages. Il s'agit de l'élément métal le plus léger et il a un potentiel redox très bas, $E^0(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.04\text{V}$ par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH), ce qui permet d'obtenir des batteries avec une large différence de potentiel et donc une haute densité d'énergie. De plus, il s'agit d'un atome de petite taille ce qui facilite sa diffusion sous forme ionique dans un solide. Les batteries lithium-ion ayant en plus une durée de cyclabilité élevée et une faible diminution de la capacité associée dans le temps, elles se sont naturellement imposées dans le marché de l'électronique portable et font leurs apparitions dans le véhicule électrique.

1) Fonctionnement

Les accumulateurs lithium-ion sont parfois séparés en différentes catégories de batteries telles que les batteries Li-ion, Li-air, Li-métal ou Li-polymère. Elles sont toutes basées sur le même principe de fonctionnement expliqué dans le paragraphe suivant et illustré par un schéma de principe (Figure 2).

Les batteries au lithium sont des accumulateurs secondaires. Elles sont constituées de deux électrodes séparées par un électrolyte à la fois conducteur ionique et isolant électrique. Un circuit extérieur permet le transfert des électrons entre les deux électrodes et donc le passage d'un courant. L'électrode ayant le potentiel le plus haut est la positive et l'électrode ayant le plus bas potentiel est appelée la négative. Lorsque le circuit extérieur est fermé, des réactions d'oxydoréduction se déroulent au niveau des deux électrodes à cause de la différence de potentiel entre celles-ci. L'électrode où se déroule la réduction est nommée la cathode et l'électrode où se déroule l'oxydation est nommée l'anode. Dans le cas d'un accumulateur en décharge, l'électrode positive est la cathode. Les ions lithium migrent de l'électrode négative à l'électrode positive à travers l'électrolyte pendant que les électrons se déplacent à travers le circuit extérieur, créant ainsi un courant. Au niveau de l'électrode positive, les ions lithium et les électrons venant du circuit extérieur sont incorporés au matériau à travers la réaction de réduction. La décharge de la batterie est une réaction spontanée. Elle délivre de l'énergie.

A l'inverse, lors de la charge de la batterie, un générateur impose un courant dans le circuit extérieur. Les électrons se déplacent alors de l'électrode positive vers l'électrode négative. Ainsi, l'oxydation se déroule au niveau de l'électrode positive et la réduction au niveau de l'électrode négative. Ces réactions entraînent le déplacement à travers l'électrolyte des ions lithium. La charge de la batterie est une réaction forcée, elle a besoin d'énergie extérieure.

Le choix des électrodes se révèle d'une importance considérable. De ce choix dépendent la différence de potentiel de la batterie ainsi que sa capacité spécifique, qui sont les grandeurs déterminant la densité d'énergie et la densité de puissance de la batterie.

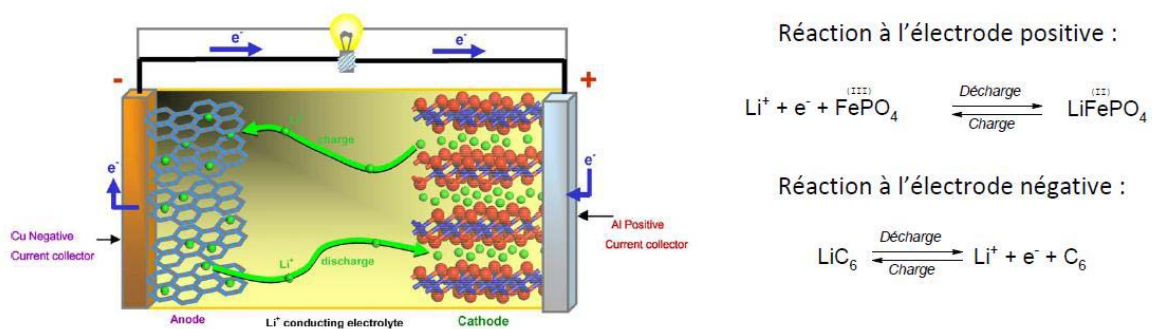


Figure 2 : Fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion^[4]

En ce qui concerne l'électrode négative, le lithium métal paraît être le meilleur choix puisqu'il s'agit de l'élément présentant la demi-réaction d'oxydo-réduction ayant le potentiel le plus bas pour la technologie lithium.



Cette électrode négative est utilisée dans les accumulateurs primaires dits Li-métal. Néanmoins, le lithium métal, en tant qu'électrode négative, peut poser un problème de sécurité. En effet, lors de la réduction anodique, le lithium métal ne se dépose pas de nouveau au même endroit de la surface qu'il a quitté lors de l'oxydation précédente. Ce phénomène conduit à une complexification de la surface de l'électrode métallique avec une croissance de l'électrode dans les zones les plus exposées à l'électrolyte. L'homogénéité de la forme de l'électrode n'est pas maintenue. Ces zones étant encore plus exposées à l'électrolyte et la distance de diffusion étant plus courte au cours des oxydations successives, une amplification du phénomène va avoir lieu et cela va entraîner la création de dendrites^[5]. Ces dendrites se développent jusqu'à créer un court-circuit en atteignant l'électrode positive. Lors d'une utilisation de la batterie, ce court-circuit entraîne une augmentation importante de la température qui peut engendrer une explosion. Ces batteries doivent donc être accompagnées d'un système de sécurité afin d'éviter tout accident.

Afin de pallier ce problème, les batteries dites Li-polymères proposent de remplacer l'électrolyte liquide organique par un électrolyte solide sous la forme d'un polymère^[6]. Ce polymère empêche la croissance dendritique par contrainte mécanique et permet d'utiliser le lithium métal sans risque d'explosion. Les avantages de ces batteries sont structurels : ils permettent d'utiliser des formes variées de batteries ou de déposer des batteries sur des supports flexibles. Ces batteries ont également un poids faible car l'électrolyte n'étant pas liquide, il ne doit pas être contenu dans une enceinte (souvent en métal). Par contre, elles ont une densité énergétique faible et une plus mauvaise tenue en cyclage. Elles doivent également être chauffées afin d'améliorer la conductivité de l'électrolyte.

Une autre solution consiste à utiliser comme électrode négative un autre matériau que le lithium métal dont le potentiel serait légèrement supérieur. Tout en diminuant de façon négligeable la différence de potentiel de la batterie, cette solution évite la formation de lithium métal au niveau de l'électrode négative lors de la décharge. C'est le principe de la batterie dite lithium-ion.

Au niveau commercial, la plupart des électrodes négatives sont constituées de carbone graphitique. Plusieurs matériaux de positive sont disponibles commercialement et nous considérons, sur la Figure 2, le cas d'une électrode constitué de LiFePO_4 .

2) Grandeurs caractéristiques et performances

Avant de détailler plus avant ce manuscrit, certaines grandeurs caractéristiques des accumulateurs électrochimiques doivent être définies et expliquées.

Le potentiel électrochimique d'une électrode est fixé par le potentiel d'oxydoréduction du couple redox impliqué. Cette grandeur s'exprime en volts et est définie par rapport à une référence. La tension électrique d'une batterie correspond à la différence entre le potentiel de l'électrode positive et le potentiel de l'électrode négative. L'ordre de grandeur de cette valeur est l'unité. Des tensions plus élevées étant souvent requises, les éléments sont assemblés en série au sein d'une batterie d'accumulateurs. A travers l'usage, le mot batterie est devenu à lui seul un synonyme d'accumulateur. Durant la décharge d'un accumulateur, les réactions d'oxydoréduction à ses bornes entraînent une diminution de l'enthalpie libre ΔG^0 directement reliée au potentiel standard par l'équation suivante :

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$$

n étant le nombre d'électrons échangé par mole, F la constante de Faraday et ΔE^0 , le potentiel thermodynamique d'équilibre qui peut être calculé par l'équation de Nernst.

La capacité absolue d'un accumulateur s'exprime en Ah ou en mAh. Il s'agit de l'intégration de l'intensité par rapport au temps. En théorie, la capacité correspond à la multiplication du nombre de mole de matière active par le nombre d'électrons échangés par mole et par la constante de Faraday. En pratique, elle est déterminée en faisant débiter l'électrode dans un circuit de résistance variable de manière à ce que le courant soit constant (régime galvanostatique), puis à multiplier l'intensité par le temps de décharge.

$$C = n * F = I * t$$

n , étant le nombre d'électrons échangés par mole, F la constante de Faraday, I , l'intensité et t , le temps. La capacité obtenue en pratique est inférieure à la capacité théorique et diminue quand le régime augmente (limitations cinétiques). De cette grandeur peuvent être déduites la capacité massique (Ah/kg) ou la capacité volumique (Ah/L), en divisant

respectivement par la masse ou par le volume de la batterie. Ajoutons que le rendement faradique R_f est le rapport en quantité d'électricité d'un cycle charge-décharge.

La puissance de la batterie correspond à la multiplication de l'intensité par la tension à chaque instant t . La densité de puissance, ou puissance spécifique, est le rapport de la puissance maximale sur la masse et s'exprime en W/kg. De la même façon, la densité de puissance volumique correspond au rapport de la puissance sur le volume de la batterie. Elle s'exprime en W/L.

L'énergie de la batterie, en Wh, correspond à l'intégrale de la puissance par rapport au temps.

L'énergie d'un accumulateur correspond donc au produit de la capacité par la tension dans le cas d'un régime galvanostatique. La densité d'énergie massique est la quantité d'énergie stockée par unité de masse. Elle s'exprime en Wh/kg. La densité d'énergie volumique est la quantité d'énergie stockée par unité de volume. Elle s'exprime en Wh/L.

Si les batteries lithium-ion sont si largement utilisées aujourd'hui, cela est principalement dû à leur forte densité d'énergie et leur forte densité de puissance par rapport aux autres batteries secondaires. Cela est particulièrement visible sur le diagramme de Ragone présenté en Figure 3.

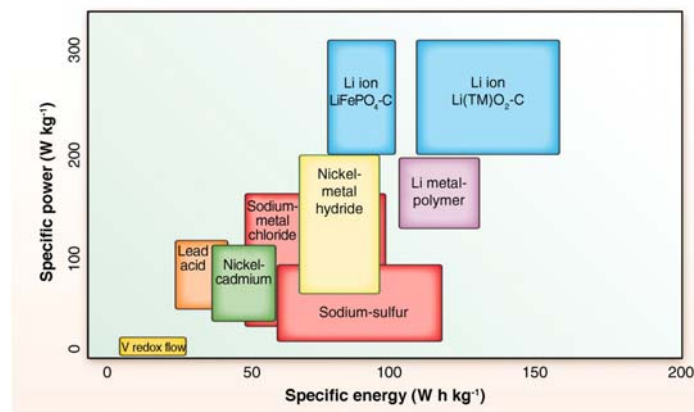


Figure 3 : Diagramme de Ragone - comparaison en puissance et en énergie de différents accumulateurs électrochimiques^[7]

Sur ce diagramme, la densité d'énergie et la densité de puissance de la batterie lithium-ion sont mises en valeur. Cela explique l'utilisation intensive de ces batteries dans les systèmes électroniques portables.

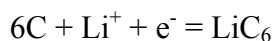
Ajoutons à ces définitions la cyclabilité qui est la durée de vie d'un système de stockage et la polarisation qui correspond à la différence entre le potentiel moyen de charge et le potentiel moyen de décharge.

3) Les matériaux d'électrodes

Après une première partie consacrée aux carbones, matériaux d'électrode négative particuliers très utilisés dans les batteries lithium-ion, les matériaux d'électrodes des batteries lithium-ion seront présentés ici selon le type de réaction avec le lithium. Au vu du potentiel associé à la réaction, les matériaux d'alliage et de conversion correspondent principalement à des matériaux d'électrode négative. Les composés d'insertion, en revanche, peuvent correspondre à des matériaux de négatives et de positives. Ce constat est commun aux batteries lithium-ion et aux batteries sodium-ion. Il faut savoir que pour la technologie lithium-ion, la capacité spécifique limitante est actuellement celle de l'électrode positive. Par conséquent, la recherche de matériaux d'électrode positive est plus présente dans la littérature. La définition des phénomènes d'insertion et d'intercalation est très proche. La principale différence concerne la réversibilité ou non du processus électrochimique. (l'intercalation est réversible alors que l'insertion ne l'est pas obligatoirement). Pour des raisons d'usage, le terme d'intercalation sera utilisé principalement dans le cas du graphite.

a) Les carbones

Le carbone a l'avantage d'être peu cher, car il s'agit d'un élément qui est très présent sur Terre (0,2 % de la croûte terrestre)^[8]. Le carbone graphitique entre dans la composition de la plupart des batteries lithium-ion commerciales en tant que matériau d'électrode négative. Il subit un mécanisme d'intercalation consistant en l'interposition d'ions lithium entre les feuillets de la structure. Le graphite réagit avec le lithium selon la réaction suivante :



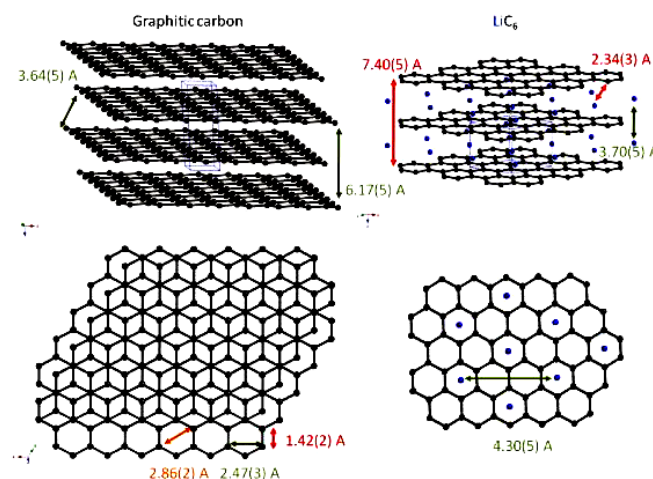


Figure 4 : Fragment de la structure cristallographique du graphite (gauche) et de LiC_6 (droite) en vue latérale et vue de dessus. Plusieurs distances interatomiques sont également représentées.^[9]

Les performances du graphite sont liées à la bonne intercalation du lithium permettant l'obtention d'une capacité théorique de 372 mAh/g^[10], ce qui est bien au delà de ce que l'on trouve communément pour les matériaux de cathode. De plus, le graphite réagit à bas potentiel, ce qui engendre une différence importante de potentiel pour la batterie. Il montre aussi une excellente réversibilité par rapport au lithium.

L'intercalation du graphite est étudiée pour une application en batterie depuis longtemps^[11]. Le mécanisme est largement décrit dans la littérature^[12]. Sur la Figure 4, illustrant ce mécanisme d'intercalation, on notera que la séquence des couches de graphite passe de ABAB à AAAA durant l'intercalation du lithium.

D'autres structures de carbone telles que les « hard carbon » (carbones qui ont été traités au-delà de 1000°C) et les « soft carbon » (carbones qui ont été traités entre 500 et 1000°C) sont également étudiées dans la littérature. Le processus d'intercalation joue également en partie un rôle pour les « soft carbon ». Pour les « hard carbon » et, en partie, pour les « soft carbon », il ne s'agit pas de mécanisme d'intercalation. Il s'agirait, dans ce cas, d'un remplissage des micropores du carbone par des clusters de lithium. Ce sont alors les pores et les effets de surfaces qui jouent un grand rôle^[13]. Ce mécanisme donne des liaisons plus faibles, ce qui entraîne un plateau de potentiel plus bas. Bien que montrant des capacités pouvant aller jusqu'à 750 mAh/g (pour des formes de courbes différant énormément), ces matériaux montrent un fort hystérésis.

b) Insertion

Les réactions d'insertion sont fondées sur l'occupation des sites vacants d'une structure cristalline par les ions lithium. De nombreux matériaux d'électrode positive sont basés sur ce principe. Un des avantages de ce type de mécanisme est que la structure qui accueille les ions lithium évolue très peu. Par conséquent, la réversibilité est grande et ce type de matériau a une très bonne cyclabilité. En revanche, le nombre de sites vacants est souvent très limité et la masse de lithium incorporée dans une unité formulaire est souvent faible au regard de la masse de cette unité. Les matériaux d'insertion ont donc une faible capacité spécifique.

La diffusion des ions dans les matériaux d'insertion joue un rôle important. En fonction de la structure cristallographique, les ions vont diffuser dans le matériau à travers des structures 1D, 2D ou 3D, et vont s'insérer dans des sites vacants octaédriques, tétraédriques ou prismatiques. Sur la Figure 5 est représenté un exemple des trois types de dimensions de diffusions possibles. Il existe un très grand nombre de matériaux d'insertion qui a été observé en tant que cathode. Il n'en sera cité ici que 3.

La plupart des batteries commerciales fonctionnent avec LiCoO_2 qui est un oxyde de métal de transition de type lamellaire (2D). Le lithium s'insère alors dans un site octaédrique. Ce matériau a été proposé par Goodenough dans les années 80^[2]. Il présente un potentiel élevé de 4,5 V et une capacité importante. Le principal inconvénient de ce matériau est lié à l'utilisation du cobalt, qui est un élément rare et cher.

Un autre composé qui a été beaucoup étudié est LiMn_2O_4 de structure spinelle^[14]. Le manganèse est moins coûteux et plus abondant que le cobalt, et ce matériau présente également de bonnes caractéristiques, mis à part sa mauvaise cyclabilité, qui est liée à la déformation subie par la maille et la dissolution progressive du manganèse dans l'électrolyte^[15]. La diffusion se fait en 3 dimensions par des « canaux » à travers lesquels le lithium va s'insérer dans des sites tétraédriques.

Enfin, citons LiFePO_4 , proposé pour la première fois par l'équipe de Goodenough en 1997^[16]. Ce matériau ne montre qu'une perte de capacité de 14% au bout de 6000 cycles à courant élevé^[17] ce qui lui confère un bon statut expliquant les nombreuses études le concernant. La capacité spécifique théorique de ce composé est d'environ 170 mAh/g. 95% de cette valeur peut être obtenue réversiblement^[18, 19]. Le fait que ce composé n'utilise que des éléments abondants joue également en sa faveur. La structure présente des tétraèdres PO_4 et des octaèdres FeO_6 , laissant apparaître des canaux 1D de diffusion du lithium.

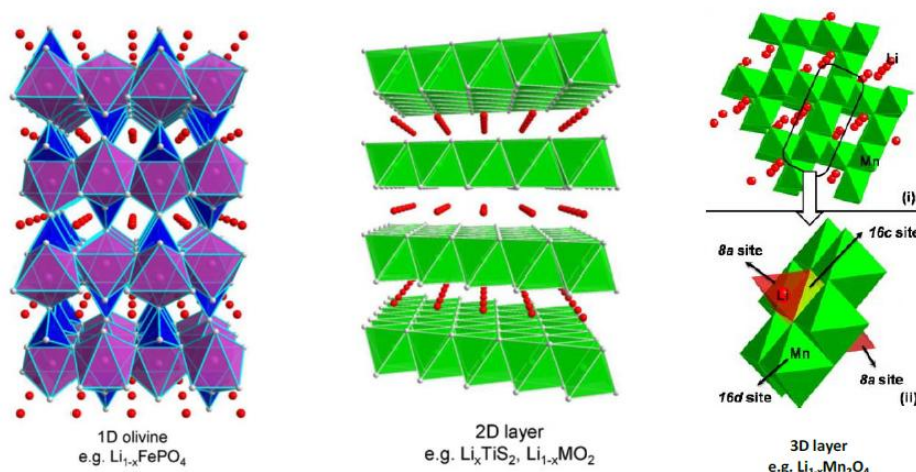
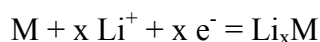


Figure 5 : Représentation de l'insertion du lithium dans les structures 1D type olivine, 2D type lamellaire et 3D type spinelle^[20].

c) Alliages et métaux

Un grand nombre de métaux et semi-conducteurs, parmi lesquels on peut citer l'aluminium, le silicium, le germanium, l'étain ou le plomb, s'allient avec le lithium de façon réversible en suivant l'équation suivante :



C'est en 1971 que Dey explore pour la première fois la formation électrochimique d'alliages lithium métal avec de nombreux métaux^[21]. Durant les réactions associées à ces matériaux, il est observé une progression successive le long du diagramme binaire M-Li. L'observation de ces diagrammes binaires permet donc de prédire dans une moindre mesure la capacité spécifique théorique de l'électrode. Comme il apparaît sur la Figure 6, ces éléments présentent une capacité spécifique théorique beaucoup plus importante que le carbone. L'étude de ces matériaux a de plus montré qu'ils pouvaient délivrer une grande densité d'énergie. Le silicium est le plus intéressant puisque il a une capacité spécifique théorique de 3579 mAh/g pouvant conduire à l'alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Notons d'ailleurs que cette phase n'avait pas été synthétisée auparavant et que, par conséquent, elle n'était pas présente sur le diagramme binaire Li-Si^[22]. Le silicium a également l'avantage d'être un élément très abondant sur Terre^[23]. Dans les matériaux avec une grande capacité, on peut également citer le plomb et l'étain, ce dernier ayant été, tout comme le silicium, le sujet de nombreuses

recherches depuis les années 1980^[22, 24]. La principale raison de la faible utilisation des matériaux d'alliage dans les accumulateurs commerciaux est qu'il est difficile de conserver la capacité initiale durant le cyclage. En effet, les changements de volume entre le métal déposé et le métal lithié, qui peuvent également être observés sur la Figure 6, sont très importants. Par exemple, le silicium connaît une expansion de 280 % durant la lithiation. Cette expansion volumique est à l'origine de fortes contraintes mécaniques entre les différentes régions de l'électrode, conduisant à des craquements dans l'électrode. Ceux-ci vont entraîner la création de zones isolées qui perdent le contact électrique avec le reste de l'électrode. De nombreuses stratégies sont utilisées actuellement afin de tenter de résoudre ces problèmes. Parmi celles-ci, citons la nanostructuration^[25], le dépôt de films minces sur substrat dense et métallique, favorisant une bonne adhésion du silicium^[26], la formulation d'électrode, ou l'utilisation d'une matrice ou d'un composite afin d'absorber la différence de volume tout en conservant les contacts électriques^[27, 28].

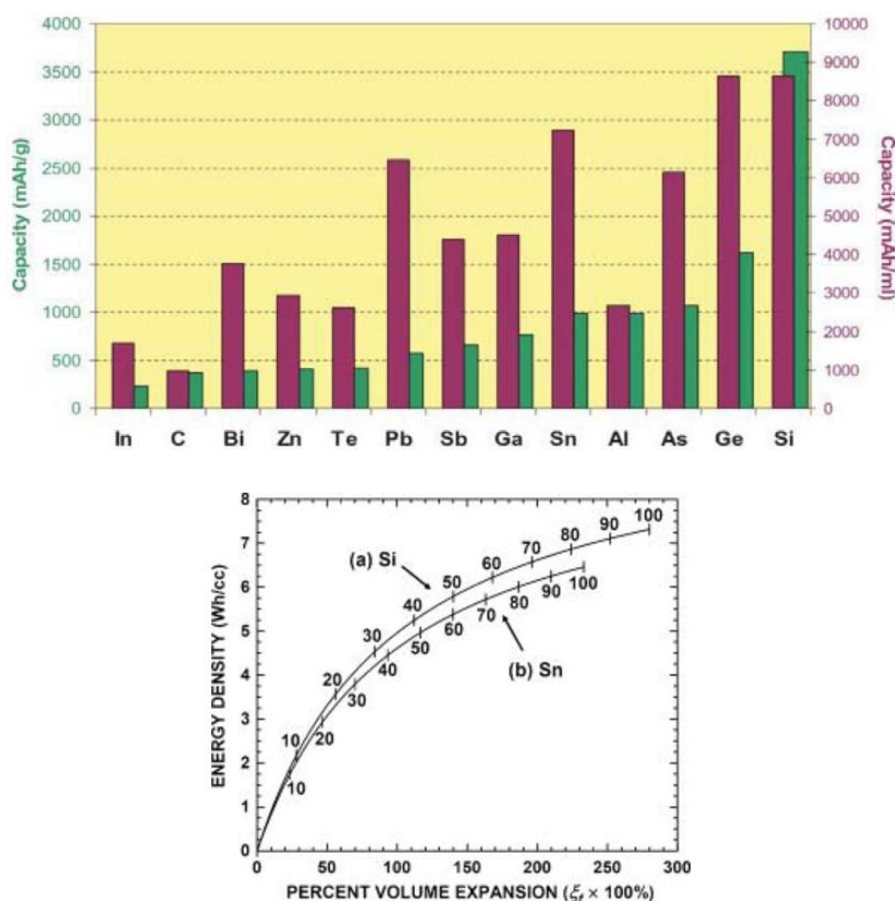
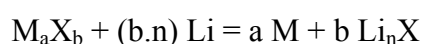


Figure 6 : Capacités volumiques et massiques théoriques de certaines réactions d'alliage comparées à celles du graphite^[29] (en haut) et densité d'énergie en fonction du pourcentage d'expansion volumique pour le silicium et l'étain (en bas). Sur les courbes sont indiqués les pourcentages par rapport à l'alliage électrochimiquement actif^[30].

d) Conversion

A partir des années 2000, un nouveau nom de type de mécanisme avec le lithium est apparu dans le domaine de la recherche. Il s'agit d'une réaction électrochimique réversible du lithium avec des oxydes de métaux de transition appelée communément réaction de conversion^[31-35]. Par la suite, l'oxygène sera parfois substitué par d'autres anions faisant apparaître des sulfures, des nitrures, des phosphures, des fluorures ou des hydrures^[36-38]. L'équation associée à ce mécanisme s'écrit comme suit :



avec M métal de transition, X un anion (O, S, N, P, F ou H).

Le métal se présente, lorsqu'il est réduit, sous la forme de nanoparticules. Ainsi, de part la grande interface induite, la décomposition de la matrice Li_nX est facilitée durant la charge suivante. Cet aspect des matériaux de conversion explique la grande réversibilité en cyclage observée^[39, 40]. Un autre aspect intéressant de ces matériaux consiste en le fait que ceux-ci sont « adaptables » en potentiel ou en capacité en changeant le métal de transition ou l'anion utilisé. La courbe électrochimique typique d'un matériau de conversion est présentée Figure 7.

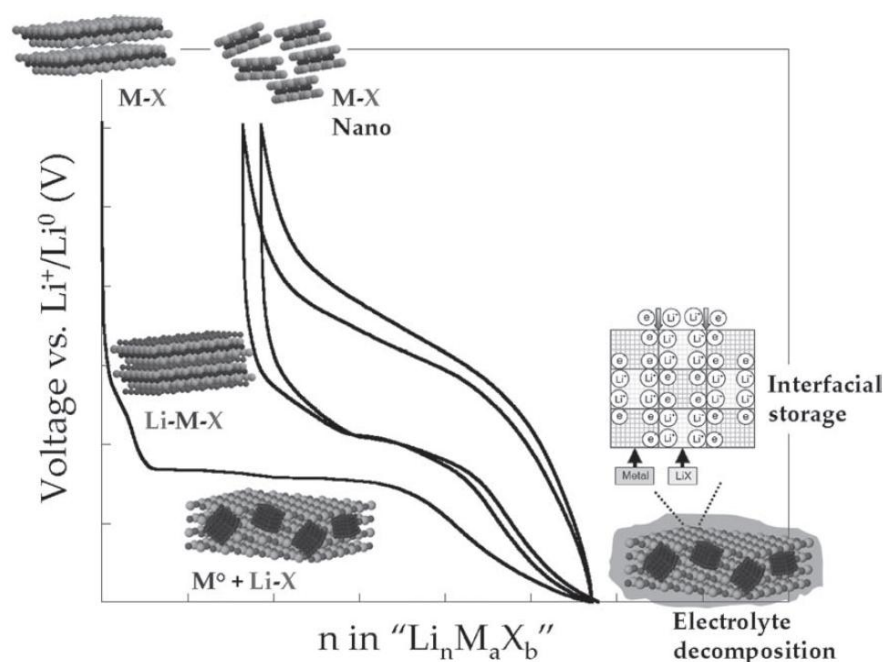


Figure 7 : Courbe typique du potentiel en fonction de la composition pour les deux premiers cycles d'un matériau d'électrode qui réagit à travers un mécanisme de conversion^[40].

Des publications récentes sur des matériaux de conversion ont montré que les capacités spécifiques obtenues étaient au moins 2 à 3 fois plus importantes que celles obtenues pour les matériaux d'insertion à température ambiante (graphite ou LiCoO_2)^[40-42]. Durant les années qui suivent la compréhension du mécanisme et la découverte des potentialités de ce type de matériau, une étude quasi systématique des matériaux de conversion est effectuée, permettant de faire ressortir, parmi eux, les plus intéressants^[40].

e) Bilan

Afin de conclure cette partie, il est présenté ici un graphique récapitulatif des différentes électrodes disponibles pour batterie lithium-ion (Figure 8) et une représentation schématique des mécanismes d'insertion, d'alliage et de conversion (Figure 9).

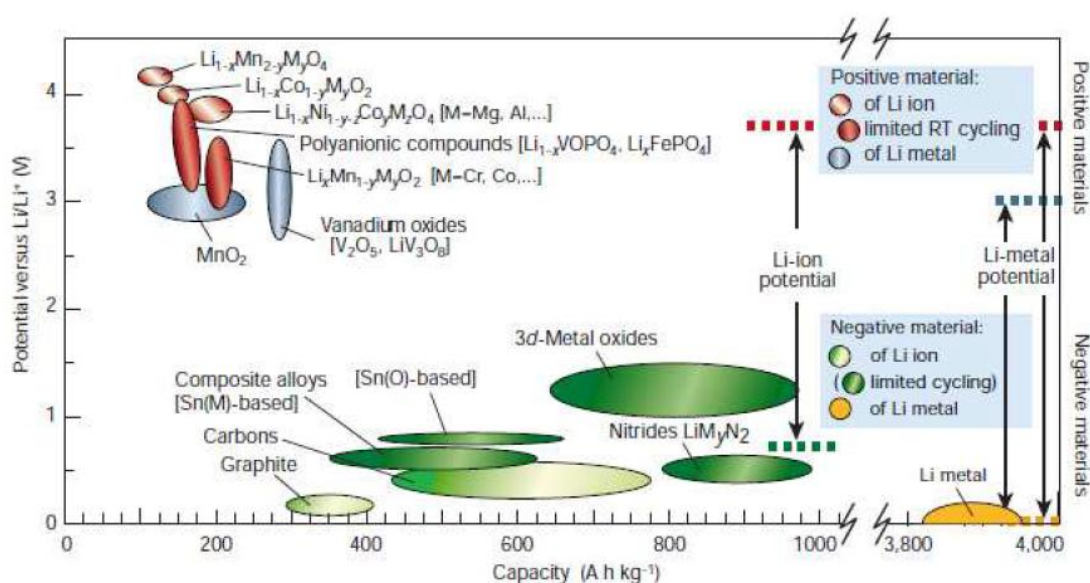


Figure 8 : Capacité et potentiel de fonctionnement de quelques électrodes positives et négatives^[43].

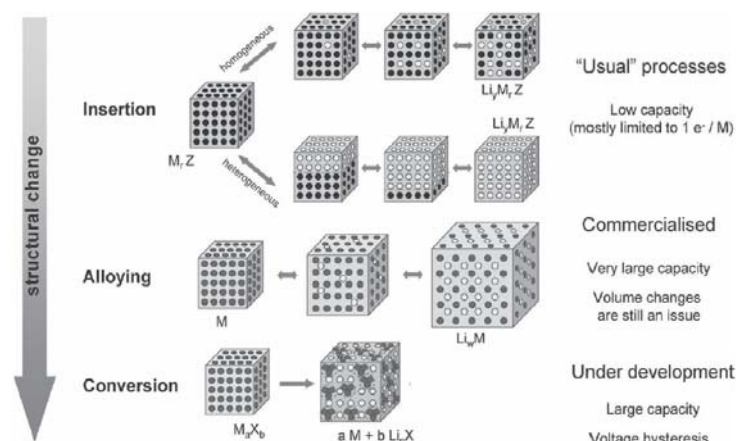


Figure 9 : Illustration schématique du mécanisme de réaction d'électrodes avec les ions lithium dans une batterie lithium-ion^[44].

4) Problème de l'approvisionnement en lithium

La demande pour les batteries lithium-ion augmente à travers le monde, que ce soit pour une utilisation dans des véhicules électriques (EV) ou hybrides (HEV), émergeant dans le monde actuellement, ou dans des dispositifs électriques portables. Les réserves mondiales de lithium sont donc scrutées de plus en plus attentivement. (Figure 10)^[45, 46].

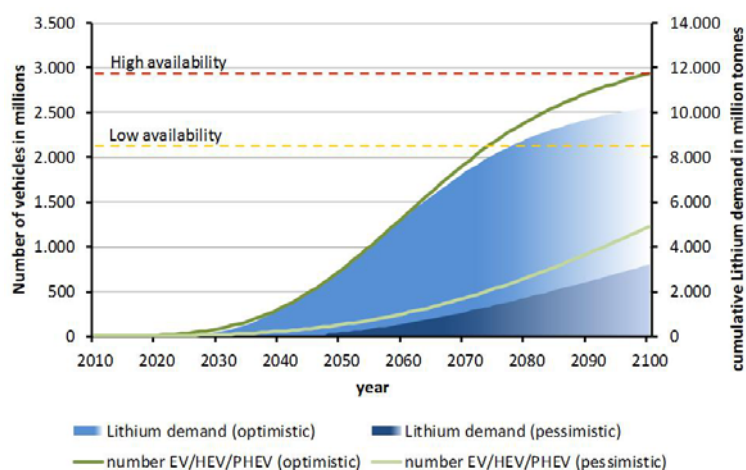


Figure 10: Évaluation de la demande en lithium, de la disponibilité du lithium et du nombre de véhicules électriques en fonction du temps^[47].

Le coût de cet élément, fortement corrélé à la quantité de lithium disponible, ne cesse d'augmenter, et cette augmentation a tendance à s'amplifier, de par la spéculation qui

s'accroît, les marchés ayant pris conscience de l'importance future de cet élément et de sa faible disponibilité autour de la planète. Cela est illustré par le graphique de la Figure 11, qui représente le prix et la production de Li_2CO_3 , composé principal d'extraction du lithium, en fonction du temps.

Notons également que les réserves de lithium sont réparties de façon très inégale autour de la planète. En effet, 70 % des exportations viennent d'Amérique du Sud^[49] et plus précisément de l'endroit appelé le triangle du lithium, à la frontière de la Bolivie, du Chili et de l'Argentine, et comprenant les salares de Atacama, Uyuni et Hombre Muerto (40% des ressources mondiales)^[50]. Pour des raisons d'indépendance énergétique, il est intéressant pour les pays n'ayant pas de lithium, dont la France fait partie, de trouver des solutions alternatives.

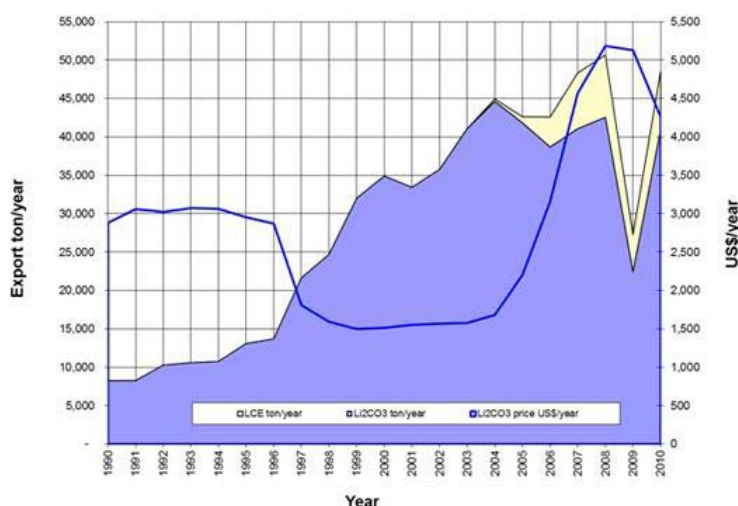


Figure 11 : Évolution du prix et production de Li_2CO_3 en fonction du temps^[48].

Face à ce problème de ressources à moyen terme et de disponibilité géographique, une première solution semble être le recyclage du lithium. Ce procédé est actuellement en développement à travers le monde et de nombreux programmes sont lancés^[51, 52]. Toutefois, cette solution, probablement coûteuse, doit être mise en place à temps. De plus, dans le cas probable d'une forte augmentation de la demande et d'une utilisation dans de gros dispositifs de stockage de l'énergie renouvelable, la quantité mondiale disponible ne pourrait pas suffire à équiper tous les dispositifs.

D'autres systèmes de stockage de l'énergie doivent par conséquent être envisagés.

II) Les batteries Sodium-ion

Le sodium, qui est l'alcalin le plus léger et le plus petit après le lithium présente une alternative intéressante à celui-ci. Cet élément a un potentiel redox de -2.71 V par rapport à l'ESH soit environ 0.3 V seulement au dessus de celui du lithium. Il est surtout disponible en abondance sur la croûte terrestre et dans les mers et sa répartition est homogène autour de la planète (quatrième élément le plus abondant sur la surface de la terre). Par conséquent cet élément a et aura toujours un bas coût ($150\$/\text{tonne}$ de carbonate de sodium contre $5000\$/\text{tonne}$ de carbonate de lithium). Dans cette partie, nous allons tout d'abord parler des différents types de batterie fonctionnant avec l'ion sodium. Nous parlerons ensuite du renouveau de la recherche autour des batteries sodium-ion avant de développer plus spécifiquement l'état de la recherche autour des matériaux de positives et de l'électrolyte.

1) Les batteries fonctionnant à l'ion sodium

Dans cette partie vont être introduits d'autres types d'accumulateurs fonctionnant à l'ion sodium que l'accumulateur sodium-ion : la batterie sodium-soufre, la batterie ZEBRA, toutes deux commercialisées, et la batterie sodium-air, qui commence tout juste à être étudiée en recherche, seront présentées.

a) Les batteries haute température au sodium fondu

La batterie sodium-soufre et la batterie ZEBRA ont toutes deux été étudiées au cours des années 1990, puis le nombre d'articles scientifiques et de brevets concernant ces systèmes a baissé durant les années 2000, avant d'augmenter de façon intensive pour les années 2011 et 2012^[53].

Les deux systèmes d'accumulateur haute température au sodium fondu sont schématiquement représentés Figure 12. Ces systèmes fonctionnent à haute température (300°C). Ainsi, l'électrode au sodium est sous forme liquide, ce qui permet de se débarrasser des problèmes de dendrites. Ces accumulateurs ont une faible impédance liée à la bonne conductivité ionique de la membrane en bêta-alumine.

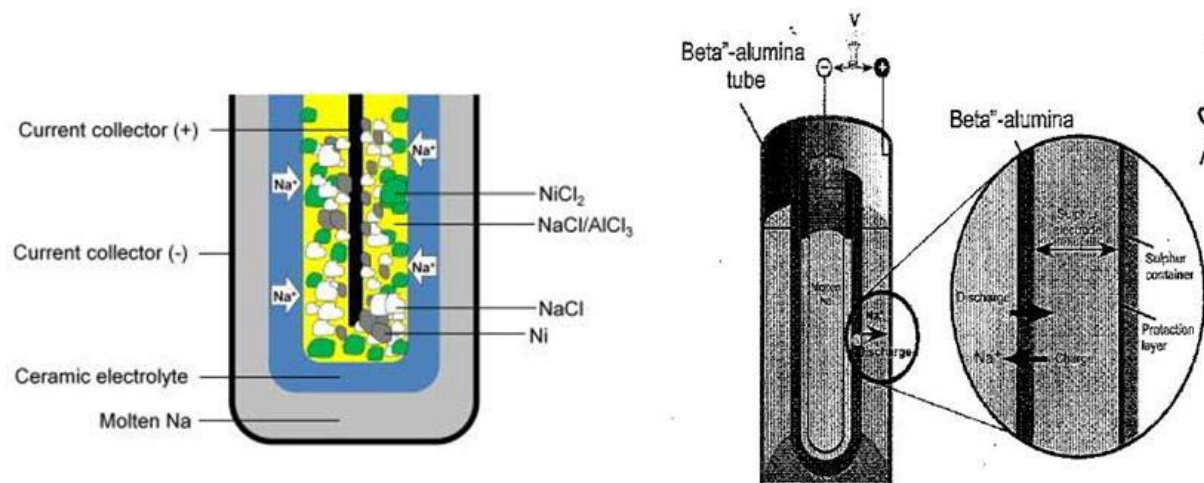
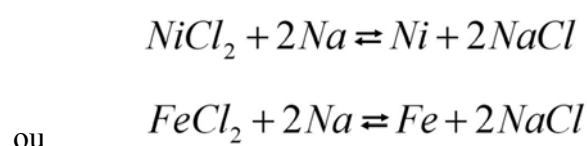


Figure 12 : Représentation schématique d'une batterie Na-NiCl₂ (ZEBRA) en décharge (à gauche) et d'une batterie Na-S (à droite)^[53, 54].

Un grand intérêt a d'abord été porté sur la batterie lithium-soufre à cause de la grande densité d'énergie qu'il est possible d'atteindre théoriquement (2567 Wh/kg). A la suite de cela, la batterie sodium-soufre a également été sujet d'attention, mais cette fois pour des systèmes de stockage de l'énergie à grande échelle. La batterie sodium-soufre a été développée dans les années 1960 par l'entreprise Ford Motor Company^[55]. La technologie a ensuite été utilisée par le consortium japonais NGK/TEPCO et le produit a été manufacturé^[56]. Un schéma de principe est présenté Figure 12. Comme il est indiqué dans le nom de cette batterie, les deux matériaux d'électrodes de cette batterie sont le sodium pour l'électrode négative et le soufre pour l'électrode positive. Ces deux matériaux sont sous forme fondue lors de l'utilisation de la batterie qui fonctionne entre 300 et 350°C. La capacité spécifique théorique du soufre est de 1675 mAh/g. En réalité, seulement un tiers de cette valeur est atteinte dans les systèmes en fonctionnement. Le matériau d'électrolyte utilisé est la β -alumine sous forme solide (céramique). Il s'agit d'un matériau très bon conducteur d'ions sodium et également d'un bon isolant électronique^[56]. Le mécanisme a été étudié et se déroule, durant la décharge de la batterie, comme suit : Initialement, au dessus de 2,075 V, le polysulfure Na₂S₅ coexiste avec le soufre puis, on a affaire à un mécanisme de type solution-solide conduisant progressivement à la formation de Na₂S₄. La réduction jusqu'à 1,74 V se déroule ensuite selon une transition en deux phases conduisant à Na₂S₃. Au delà, la dernière phase solide Na₂S₂ se forme. Ces différentes réactions conduisent à une capacité spécifique d'environ 830 mAh/g^[54]. La densité de puissance et la densité d'énergie de cette batterie sont convenables. De plus, cette batterie n'est pas nocive pour l'environnement, est de bas coût (éléments abondants), et demande peu de maintenance.

La batterie ZEBRA (Zero Emission Battery Research Activities) est basée sur un système Na-NiCl₂. Ce système présente une haute densité d'énergie, une grande différence de potentiel et ne souffre d'aucune autodécharge^[57]. Les particularités et la technologie utilisées dans cette batterie en font un système particulièrement adapté pour la voiture hybride et la voiture électrique^[58]. Un schéma de cette batterie est représenté sur la partie gauche de la Figure 12. Elle fonctionne à une température légèrement inférieure à 300°C et utilise, comme pour la batterie sodium-soufre, de la bêta-alumine comme matériau d'électrolyte solide. La négative est du sel fondu. L'électrode positive est du chlorure de nickel dans la plupart des cas mais certaines de ces batteries fonctionnent également avec du chlorure de fer. Les équations correspondant aux batteries complètes sont donc :



La batterie fonctionnant au chlorure de nickel a une tension de 2,58 V et celle fonctionnant au chlorure de fer a une tension de 2,35 V. La densité d'énergie de ce type de batterie est de 120 W h kg⁻¹.

Aujourd'hui, pour ces deux batteries, d'autres membranes sont en test et ouvrent la voie vers des systèmes à plus basse température voire sous 100°C (température de fusion du sodium).

b) la batterie sodium-air

Les accumulateurs métal-air ont été imaginés dans les années 1970, mais ils ont réellement commencé à être étudiés avec intérêt par les scientifiques dans les années 2000, la batterie lithium-air en tête^[59-61]. Par conséquent, les batteries sodium-air n'en sont pour l'instant qu'à leurs balbutiements. Les accumulateurs sodium-air (Na-O₂) se basent sur l'oxydation du métal alcalin par le dioxygène de l'air conduisant à la création d'oxyde de sodium (Figure 13). L'électrode positive utilise un carbone poreux ou un métal poreux comme matériau conducteur pour le dioxygène et comme hôte du produit de réaction. L'oxydation s'effectue à l'aide d'un catalyseur dispersé dans la matrice poreuse. Le matériau de cathode doit par conséquent être perméable au dioxygène sans laisser passer l'eau ou le dioxyde de carbone. Les potentiels des réactions d'oxydation conduisant successivement à Na₂O et NaO₂

sont respectivement 1,95 et 2,26 V. Le couple sodium-oxygène a une densité d'énergie théorique de 1683 W h kg^{-1} .

Peled et al. ont tout d'abord réalisé une batterie Na-O₂ fonctionnant à 100°C^[62]. Le sodium fondant à 98°C, ils s'affranchissent ainsi des problèmes éventuels de dendrites. Sun et al. ont réalisé un accumulateur sodium-air fonctionnant à température ambiante^[63]. Cependant, l'électrolyte utilisé est dans ce cas un carbonate (1M NaPF₆ dans EC/DMC), et il se pose des problèmes de dégradation de l'électrolyte.

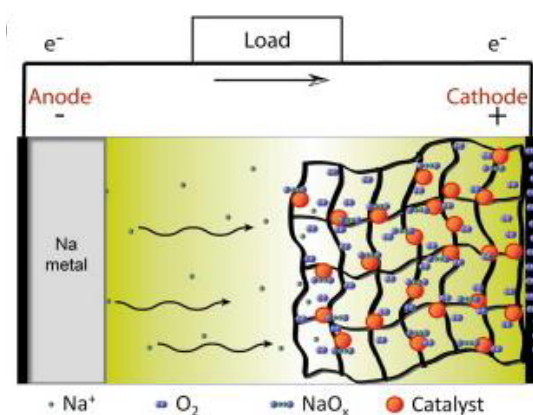


Figure 13 : Représentation schématique d'une batterie sodium-air en décharge^[64].

Pour conclure, les deux systèmes à haute température représentent une technologie éprouvée et menée jusqu'à l'industrialisation, mais pourront difficilement être efficaces sur de petits dispositifs ou des systèmes mobiles tant qu'ils demanderont une haute température de fonctionnement. L'accumulateur sodium-air est intéressant sur le long terme, mais beaucoup de verrous technologiques doivent encore être dépassés avant de songer à obtenir les mêmes caractéristiques que les batteries lithium-ion.

L'étude de ces trois systèmes, qui fonctionnent également avec Na⁺, sont un réel acquis pour le dispositif Sodium-ion, et des transferts de technologie ont parfois lieu (cas des NASICON)^[65, 66].

2) Un renouveau des batteries sodium-ion

Nous avons pu observer dans la première partie que les batteries lithium-ion se sont imposées partout dans le monde et dans de nombreux systèmes où l'énergie doit être stockée,

allant de l'électronique portable, au véhicule électrique en passant par le stockage des énergies renouvelables. Nous avons vu également que les ressources en lithium pouvaient manquer à moyen terme et qu'il fallait trouver des alternatives à cet élément.

Dans les années 1970-1980, lorsque les batteries alkali-ion ont émergé, le lithium, le sodium, et les autres alcalins étaient tous concernés. Devant les caractéristiques beaucoup plus intéressantes obtenues avec le lithium en termes de densité d'énergie et de densité de puissance, liées à la taille de l'ion et au bas potentiel de son couple redox notamment, les recherches se sont peu à peu centrées uniquement sur cet élément. Cette recherche a abouti au développement industriel des batteries lithium-ion et a entraîné l'augmentation des performances de cet élément par rapport aux autres alcalins dans les batteries alkali-ion. Le fait que, depuis quelques années, des interrogations surgissent sur la quantité de lithium disponible a peu à peu entraîné un regain d'intérêt pour les autres alcalins et en particulier pour le sodium, deuxième alcalin en termes de performances après le lithium. Cet intérêt a encore augmenté depuis qu'a été fait le constat que beaucoup de matériaux ne réagissent pas du tout de la même façon avec le lithium qu'avec le sodium et que, par conséquent, tout doit être observé et expliqué de nouveau^[67]. Ainsi, comme nous le verrons plus loin, le silicium ne réagit pas avec le sodium alors qu'il est un matériau très prometteur pour le lithium^[29]. À l'inverse, l'antimoine et le phosphore, présentent de meilleurs résultats en batterie sodium-ion qu'en batterie lithium-ion^[68, 69].

La Figure 14 est le résultat d'une recherche effectuée sur la plate-forme Web of Science. Elle montre le nombre d'articles parus dans les périodiques scientifiques par an intégrant dans l'abstract, le titre ou les mots-clés le terme « sodium ion battery ». On constate que sur les quatre dernières années, l'ensemble ordonné des valeurs du nombre de publications en fonction de l'année représente une suite géométrique de raison 3, ce qui implique que le nombre de publications cumulées double approximativement tous les huit mois.

Les batteries sodium-ion sont donc en plein essor dans le domaine de la recherche et il est important de souligner que les travaux qui sont cités à partir de ce stade du manuscrit sont postérieurs à 2010 pour la plupart d'entre eux. Cette thèse ayant commencée en 2010, il a fallu composer en permanence avec de nouvelles publications et à l'heure de rendre ce manuscrit, il est fort probable que de nombreux travaux intéressants et récents n'aient malheureusement pas pu être pris en compte.

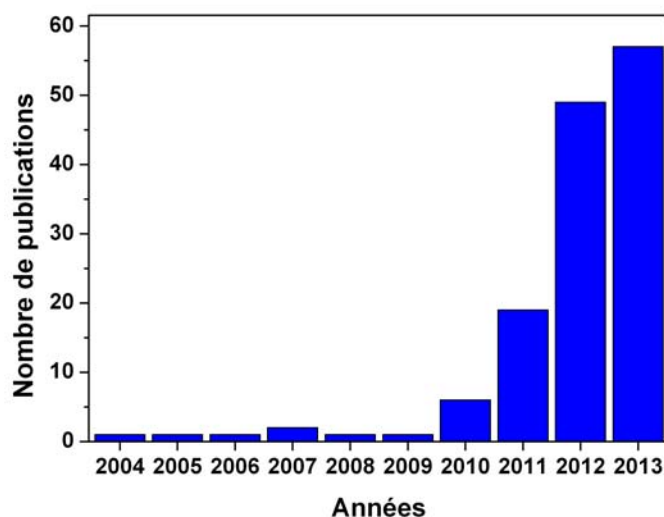


Figure 14 : Nombre de publications en fonction de l'année répondant aux critères « sodium-ion battery » ou « Na-ion battery » au singulier et au pluriel depuis 2004. Les données de l'année 2013 s'arrêtent en avril.

3) Les matériaux d'électrode positive

Définissons tout d'abord les caractéristiques d'un matériau d'électrode positive adéquat pour batterie sodium-ion. Il s'agit d'un matériau qui peut réagir réversiblement avec le sodium à un potentiel haut et présentant une capacité spécifique élevée. Il doit également posséder une bonne réversibilité de telle sorte que de nombreux cycles puissent être réalisés sans perte de capacité. En pratique, les caractéristiques recherchées correspondent à un potentiel de réaction supérieur à 2V par rapport au couple électrochimique Na^0/Na^+ , une compacité maximum des atomes du matériau associée à une expansion volumique faible lors de la réaction avec Na et une tenue en cyclage élevée.

Se servant de l'expérience sur les systèmes lithium-ion et des similitudes de réactivité entre les deux alcalins, de nombreux matériaux ont rapidement été étudiés comme matériaux de cathode. Il est impossible de détailler le mécanisme de chacun d'eux tant ces dernières années ont été prolifiques sur le sujet, toutefois un rapide tour d'horizon semble nécessaire. Il a été constaté que structurellement, le sodium adopte plus aisément une coordination octaédrique ou prismatique qu'une coordination tétraédrique^[67]. Cette partie a pour but de présenter les matériaux d'électrode positive les plus prometteurs à travers deux sous-parties traitant des oxydes lamellaires et des polyanions.

a) Oxydes, sulfures et fluorures

Les oxydes lamellaires sont une première classe de matériaux pour électrodes positives. Afin de définir plus aisément les MO_2 , une notation proposée par Claude Delmas^[70] a été admise par la communauté scientifique et sera adoptée ici. Cette notation est en deux symboles. Le premier symbole donne le type de site dans lequel s'insère le sodium (O octaédrique ou P prismatique) et le second est un chiffre correspondant au nombre de couches de sodium distinctes.

Dans cette famille, Na_xCoO_2 ($0,45 < x < 0,90$) est le premier matériau à avoir été étudié comme matériau d'intercalation^[70]. Parmi les différentes structures possibles (type O3, P2 ou P3), c'est la structure P2 qui donne les meilleurs résultats électrochimiques avec une capacité de 95 mAh/g^[71]. Les courbes électrochimiques montrent que l'insertion et la désinsertion du sodium se déroulent en plusieurs étapes (une dizaine), représentant autant de structures intermédiaires. Ce matériau a notamment été testé dans une batterie complète avec $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ comme matériau de négative^[72]. A la suite de cette étude de nombreux autres oxydes lamellaires dérivant de Na_xCoO_2 ont été testés. Parmi ceux-ci, il faut citer P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ et P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ qui peuvent délivrer environ 0,5 Na atteignant ainsi des capacités de 120 à 190 mAh/g^[73-75].

D'autres travaux ont été effectués sur des O3- NaMO_2 . Ainsi, NaCrO_2 et NaNiO_2 et NaFeO_2 ont été testés. Les deux premiers montrent des capacités relativement faibles avec un faible taux d'insertion (0,2)^[76], quand le troisième pose des problèmes de décomposition de l'électrode et de l'électrolyte^[77]. Citons également les travaux de Kim et al. sur P2- $\text{Na}_1\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_{2,35}$ qui présente un excès d'alcalin stabilisant le composé. Le lithium est alors situé dans les couches intermédiaires du métal de transition et permet une stabilisation du composé donnant une réversibilité plus importante que les matériaux décrits ci-dessus portant sur une capacité initiale de 112 mAh/g. Ce matériau permet d'atteindre une densité de puissance d'environ 670 W/kg. O3- NaVO_2 peut délivrer une capacité spécifique de 120 mAh/g entre 1,4 et 2,5 V^[78]. P2- $\text{Na}_{0,7}\text{VO}_2$ montre des caractéristiques similaires mais sa conductivité électronique est plus importante ce qui conduit à une polarisation moins forte^[79].

Le matériau Na_xMnO_2 a été étudié selon 2 configurations différentes. $\alpha\text{-NaMnO}_2$ adopte une configuration O3 alors que $\beta\text{-NaMnO}_2$ adopte une structure d'empilement double couche. Le premier des deux est le plus stable et 0,8 atomes de sodium peuvent être dé/insérer permettant d'atteindre 185 mAh/g et de garder 132 mAh/g après 20 cycles^[80].

Le matériau orthorhombique $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$ a également été beaucoup étudié récemment en tant qu'oxyde car il possède une structure en tunnel 3D conduisant pour des valeurs de x comprises entre 0,18 et 0,64 à des capacités de 140 mAh/g entre 2 et 3,8 V^[81]. Ce matériau sous forme nanométrique a suscité beaucoup d'intérêt surtout depuis que l'on a découvert qu'il fonctionnait de façon stable avec des électrolytes aqueux^[82]. Des oxydes de vanadium et de fer avec des structures tunnel ont également été observés. $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ sous forme de nanofil, par exemple, montre une capacité spécifique de 75 mAh/g après 30 cycles et surtout une très bonne réversibilité^[83].

Des sulfures lamellaires ont également été testés car un grand éventail de potentiels matériaux d'intercalation est disponible. Ainsi, l'équipe de Abraham a observé le comportement de TiS_2 ^[84], où le couple redox Ti(IV)/(III) se trouve entre 1,8 et 2 V. Toutefois les matériaux à base de soufre présentent globalement un potentiel d'intercalation plus bas que les oxydes ce qui les rend moins intéressants. Nous en reparlerons plus loin dans ce chapitre car certains d'entre eux ont un potentiel suffisamment bas pour être utilisés en tant qu'électrode négative.

Enfin, FeF_3 dans une matrice de carbone a fait l'objet d'études électrochimiques en batterie.^[85] Ce matériau qui a une structure perovskite de type ABO_3 lorsqu'il a réagi avec le sodium (formant NaFeF_3), présente une capacité de 240 mAh/g à bas courant et l'insertion se déroule aux alentours de 2 V par rapport à Na^+/Na^0 .

b) Phosphates, fluorophosphates et fluorosulfates

Une autre famille de matériaux très étudiée en tant que matériau d'électrode positive pour les batteries sodium-ion est celle des phosphates. L'avantage de ces matériaux est que les polyanions $(\text{PO}_4)^{3-}$ ont un fort effet inductif sur le métal de transition ce qui diminue l'énergie de transition du couple redox du métal et par conséquent crée un potentiel électrochimique élevé. Ils sont de plus très stables^[86]. Les matériaux dits NASICON (Na superionic conductor) ont une formule $\text{A}_x\text{MM}'(\text{XO}_4)_3$. Leur comportement et leur structure sont bien connus car ils ont longtemps été étudiés comme électrolyte solide (notamment pour les systèmes sodium-air et sodium-soufre). Delmas *et al.* ont tout d'abord démontré que $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ pouvait être électrochimiquement actif de façon réversible avec le sodium^[65, 66]. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ a été testé récemment et montre 2 paliers à 1,63 et 3,40 V correspondant

respectivement aux transitions V^{2+}/V^{3+} et V^{3+}/V^{4+} ^[87]. La capacité spécifique est d'environ 60 mAh/g pendant 50 cycles. À la suite de cela, de nombreuses publications sur ce matériau^[88] ou sur des composés qui s'en rapprochent avec un métal de transition différent^[89] montrent une amélioration des caractéristiques associées à ces matériaux. Ainsi, Saravanan *et al.* ont réussi à obtenir, avec ce matériau, une capacité spécifique supérieure à 40 mAh/g pendant plus de 10000 cycles^[90]. Notons également que le fait que ce matériau fonctionne sur deux plateaux de potentiels distincts de près de 2V a permis le développement de batteries symétriques tout-solide^[91, 92].

Des matériaux similaires au NASICON mais comprenant également des ions fluorures sont également très étudiés. C'est en 2003 que Barker *et al.*^[93] ont proposé les premiers un de ces matériaux. Il s'agit de $NaVPO_4F$ qui présente un potentiel moyen de décharge de 3,7V et une capacité spécifique initiale de 82 mAh/g. D'autres matériaux de la même famille tels que $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ (120 mAh/g, 4,3V)^[89], Na_2FePO_4F (60 mAh/g après 750 cycles à 1C, 3V)^[94] ou $NaFeSO_4F$ ont également été testés avec succès^[95].

Enfin, parmi les phosphates, le matériau ayant la plus haute capacité spécifique théorique est l'olivine $NaFePO_4$ (154 mAh/g). Ce matériau a été synthétisé en 2010 et montre une insertion réversible à un potentiel moyen de 2,8 V correspondant à une capacité spécifique de 140 mAh/g^[96].

c) Bilan des matériaux de positives

Sur la Figure 15, les différents matériaux de positive des batteries sodium-ion qui ont été, pour la plupart, vus dans les paragraphes précédents, sont représentées sur un graphique de leur potentiel de travail par rapport au sodium en fonction de leur capacité. Les oxydes lamellaires représentent une forte proportion des systèmes étudiés, en lien avec la base de données déjà disponible concernant les batteries lithium-ion. Ils montrent des performances électrochimiques prometteuses. D'un autre côté, les phosphates constituent une autre grande famille d'électrodes positives, les phosphates, car, en plus de présenter une sécurité plus importante, les matériaux de cette famille montrent une capacité intéressante.

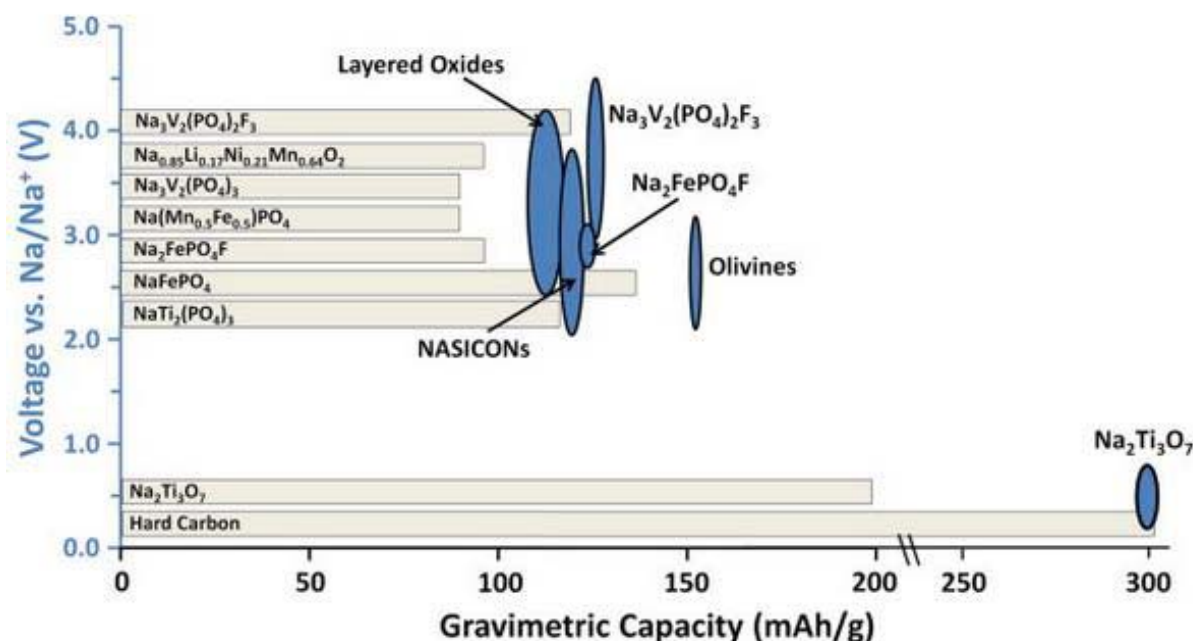


Figure 15 : Potentiel en fonction de la capacité massique pour des matériaux d'intercalation d'électrodes positives et négatives pour batteries sodium-ion. Les ovales bleus représentent les capacités théoriques^[54].

4) Les électrolytes

L'utilisation d'un électrolyte adapté est une nécessité pour le bon fonctionnement d'une batterie. Pourtant, ce composant essentiel de la batterie n'a été que très peu étudié pour l'instant. La première caractéristique recherchée pour le bon fonctionnement d'un électrolyte est une bonne conductivité ionique. Il faut également avoir une bonne isolation électronique, une grande plage de stabilité en potentiel et en température et une non-réactivité avec les matériaux d'électrode. Ces cinq derniers points sont essentiels pour la tenue en cyclage de la batterie, l'idéal étant d'avoir également un faible coût et une non-toxicité. Les électrolytes peuvent être solides (gels polymères et céramiques) ou liquides (organiques ou aqueux).

Les électrolytes solides permettent l'utilisation de sodium métallique en s'affranchissant des problèmes de dendrites. Ils peuvent également être utilisés avec d'autres matériaux d'anode en évitant ainsi les réactions d'interface. Il en existe de deux sortes : les gels polymères et les céramiques. Parmi les céramiques, on trouve les aluminates déjà évoqués dans la partie sur les batteries sodium haute température et les NASICON. Les études concernant les électrolytes solides ne seront pas développées ici. Notons simplement que la

conductivité ionique de ces matériaux est inférieure à celle obtenue dans des électrolytes liquides.

Dans la classe des électrolytes liquides, l'utilisation d'un électrolyte aqueux présente de nombreux avantages. Tout d'abord, contrairement aux électrolytes organiques, ils présentent peu de risque d'inflammation ou d'explosion de la batterie lors d'un échauffement éventuel du dispositif. De plus, ils permettent de s'affranchir du strict contrôle de l'humidité lors du montage et donc de diminuer le coût de la batterie. Enfin, la haute conductivité ionique des électrolytes aqueux entraîne une résistance interne basse. Bien que des comparaisons entre électrolytes aqueux et organiques donnent parfois l'avantage aux premiers^[96], la gamme étroite de potentiel, liée aux potentiels de réduction et d'oxydation de l'eau, reste un frein important et très peu de matériaux peuvent fonctionner en milieu aqueux.

Les électrolytes organiques présentent une bonne conductivité ionique et une large plage de stabilité en potentiel. C'est la raison pour laquelle ils sont utilisés dans la plupart des études sur les batteries sodium-ion. Les solvants d'électrolyte les plus courants sont le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC), Le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de fluoro-éthylène (FEC), ou le carbonate de vinylène (VC).

Un des seuls rapports datant d'avant 2010 et concernant les électrolytes organiques est de Komaba *et al.* et date de 2009. Dans cette étude, le comportement du carbone dans une batterie au sodium a été observé selon la nature du solvant d'électrolyte^[98]. Le sel d'électrolyte est NaClO_4 .

Comme il est possible de le voir sur la Figure 16, la première oxydation ne correspond qu'à une capacité de 75 mAh/g pour PC:VC et 170 mAh/g pour PC :DMC alors que pour EC :DMC et PC, on trouve une capacité de plus de 225 mAh/g. De plus, pour les cycles suivants, seul l'électrolyte ayant comme électrolyte NaClO_4 dans PC, montre une tenue correcte en cyclage. Les autres capacités s'effondrent au cours du temps. Le fait que l'addition de VC en tant qu'additif dans l'électrolyte (d) ait un tel impact négatif sur la batterie est surprenant puisque il est connu pour améliorer l'interface électrode-électrolyte dans les batteries lithium-ion. A travers cette différence au niveau de la couche de passivation, c'est encore une fois la différence de réaction entre les deux alcalins qui est soulignée. La communauté scientifique se sert principalement de NaClO_4 dans PC et, durant cette étude, c'est aussi l'électrolyte qui a été utilisé.

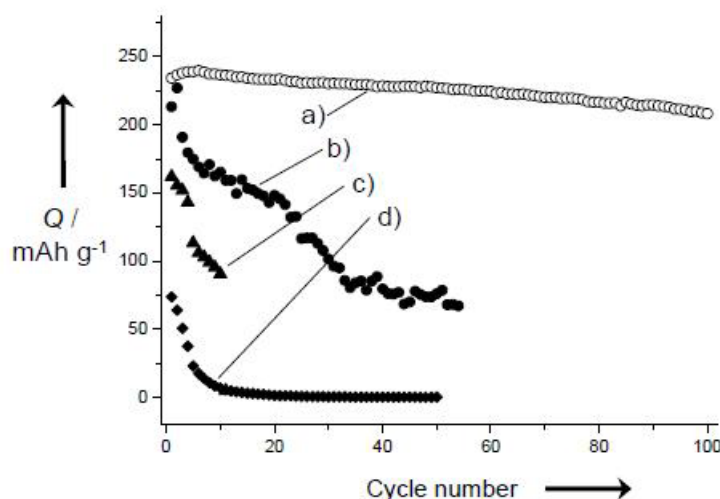


Figure 16 : Capacité en fonction du nombre de cycle de l'oxydation d'une électrode de « hard carbon » pour 1M NaClO₄ dans le solvant a) PC, b) EC:DMC (1:1), c) PC:DMC (1:1), d) PC:VC(49:1).^[98]

Fin 2011, l'équipe de Komaba a étudié l'ajout d'additif dans l'électrolyte NaClO₄ dans PC pour une batterie complète^[99]. Leur rapport indique que les additifs habituellement utilisés dans les électrolytes de batteries lithium-ion tels que DFEC, ES et VC ont une mauvaise influence sur le cyclage. Le FEC fait exception puisque cet additif (2%) permet l'observation d'une amélioration de la capacité et de la tenue en cyclage. Palacín et Tarascon, en 2012, ont réalisé une étude comparative très complète sur les solvants et sels d'électrolyte^[100] (viscosité, conductivité ionique, gamme de potentiel et de température et comportement électrochimique). Il ressort de cette étude que le solvant optimum est EC:PC lorsque du « hard carbon » est utilisé en tant que matériau d'électrode et qu'aucune différence significative n'est observé entre les sels NaClO₄ et NaPF₆. Il est également démontré que l'électrolyte correspondant à 1M NaClO₄ dans PC est stable électrochimiquement sur la fenêtre de potentiel testée (0,1 V; 5 V).

III) les matériaux de négatives pour batteries sodium-ion

Il s'agit, dans cette troisième partie, de parler de l'état de la recherche d'une électrode négative appropriée pour batterie sodium-ion.

Comme on peut le voir ci-dessus, une très grande variété de matériaux a été rapportée comme potentiels matériaux d'électrode positive. A l'inverse, très peu de matériaux ont été identifiés comme matériaux d'électrode négative. Là encore, la plupart des publications sont très récentes.

Le sodium métallique serait potentiellement le meilleur matériau d'électrode négative mais il n'est pas utilisable directement pour des raisons de sécurité. Tout d'abord, cet alcalin, tout comme le lithium, crée des dendrites à travers l'électrolyte durant la charge de la batterie. Celles-ci, si elles atteignent l'autre électrode, peuvent créer un court-circuit à travers la batterie conduisant à un échauffement important pouvant entraîner une inflammabilité ou une explosion. De plus, le point de fusion du sodium est de 98°C seulement. Cette température de fusion n'est pas très éloignée de la température ambiante et peut être atteinte facilement. Enfin, le sodium métallique, comparé au lithium, a une densité d'énergie plus faible. Cela est lié d'une part au potentiel redox plus élevé du sodium et d'autre part à sa plus basse capacité spécifique (1166mAh/g). Pour ces raisons principalement, il est nécessaire de trouver un matériau réagissant électrochimiquement avec le sodium et ayant un potentiel de réactivité le plus bas possible (bien que supérieur à celui du couple redox Na^+/Na^0 afin de ne pas former ce métal à l'interface de l'électrode négative) associé à une capacité spécifique importante. Tout d'abord les matériaux à base de carbone seront évoqués dans une première partie. A la suite de cela, les autres matériaux provenant de la littérature seront présentés dans des parties distinctes où ils sont regroupés selon leur type de réaction avec le sodium.

1) Le carbone

Le carbone, sous sa forme graphite, avec une capacité spécifique observée de plus de 300 mAh/g (théorie 372 mAh/g) conduisant à LiC_6 à des densités de courant raisonnables, s'est imposé comme une électrode négative de référence pour les batteries lithium-ion. Cependant, l'intercalation du sodium dans cette forme de matériau semble plus difficile et la composition que l'on obtient ne dépasse pas $\text{NaC}_{64}^{[101]}$ à $\text{NaC}_{70}^{[102]}$ lors de la première décharge (environ 35 mAh/g). Des calculs DFT dans l'approximation de Thomas-Fermi (TFA) ont été effectués par Divicenzo *et al.* sur les propriétés structurales de l'intercalation des alcalins dans le graphite. Les résultats montrent une liaison Na-C très faible par rapport à la liaison Li-C. Cela est dû principalement à une répulsion coulombienne entre les couches

plus importante pour le sodium que pour les autres alcalins. Ces résultats confirment la faible intercalation du sodium dans le graphite^[103]. Une autre raison est que l'intercalation du lithium dans le graphite se déroule principalement sous 0,4 V. Or, en supposant que la réaction avec le sodium a lieu au même potentiel que pour le lithium, et à cause de la différence d'environ 0,3 V entre les références Li^+/Li^0 et Na^+/Na^0 , le graphite ne pourrait s'insérer dans les batteries sodium-ion qu'en deçà de 0,1 V, ce qui est très proche du potentiel de formation du sodium métal. Par conséquent, d'autres voies doivent être explorées.

En 1993, l'équipe de Doeff a observé l'insertion du sodium dans différents types de carbone à travers des cyclages galvanostatiques^[102]. Notons qu'il utilise un électrolyte solide car il a été montré auparavant une co-intercalation du sodium et des solvants organiques dans le carbone^[101]. Les résultats de cette étude sont résumés sur la Figure 17. Ils montrent une insertion faible du sodium dans le carbone ; la meilleure insertion correspondant à du noir de carbone. Ce graphe confirme que la taille des particules de carbone est importante puisqu'on observe une grande différence entre le coke de pétrole, dont la taille des particules est de 70 μm (dimension au départ), et celui dont la taille des particules est de l'ordre de 1 micron (broyé). Également, ce graphe indique une réaction importante du sodium avec le noir de carbone (carbon black).

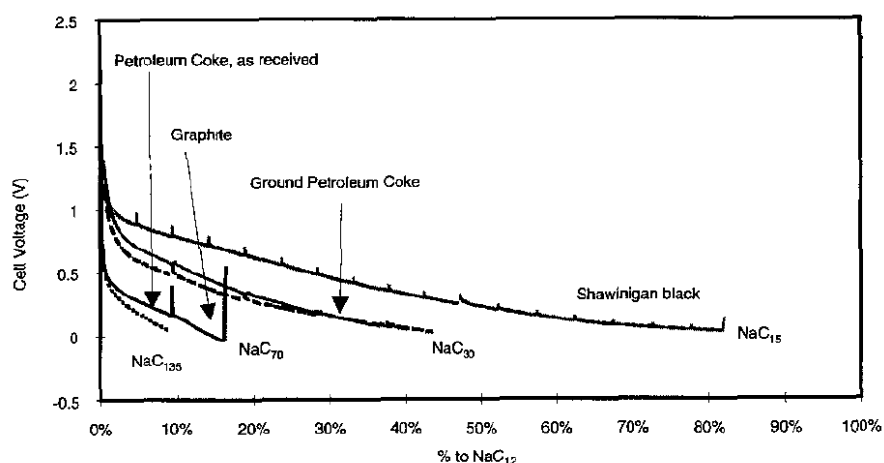


Figure 17 : Comparaison de la décharge de batteries $\text{Na}/\text{P}(\text{EO})_8\text{NaCF}_3\text{SO}_3/\text{C}$ chauffée à 86°C en fonction du type de carbone ou de la taille des particules^[102].

Thomas *et al.* réintroduisent les électrolytes liquides avec du NaClO_4 dans du carbonate d'éthylène^[104]. Ils testent ainsi du graphite et des fibres de carbone. Ils parviennent à bien séparer l'influence de l'électrolyte de la réaction du sodium avec le carbone. Des observations

MET montrent la création d'une couche de passivation à la surface du carbone, composée de carbonate de sodium et d'alkylcarbonates entre 0,8 et 1 V, créant beaucoup d'irréversibilité durant la première décharge. Ils trouvent une capacité réversible 4 fois plus importante pour les fibres de carbone par rapport au graphite et même 6 fois plus importante lorsque le matériau a été broyé, confirmant encore une fois que la surface spécifique a une grande importance.

L'équipe d'Alcantara, au début des années 2000, obtient des résultats plus intéressants avec des noirs de carbones (200 mAh/g)^[105] et des microsphères de carbone obtenues par pyrolyse de résines de polymères (285 mAh/g principalement sous 0,2 V)^[106]. Le problème de ces matériaux étant qu'il faille faire cycliser la demi-batterie à des régimes extrêmement bas (de l'ordre de C/80).

Dahn *et al.* présentent également une haute capacité spécifique de 300 mAh/g, à 30°C et pour un régime de C/80 (35 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), en utilisant du « hard carbon » provenant de glucose pyrolysé. Ce matériau, ayant réagi avec le sodium se présente sous la forme « house of card » représenté sur la Figure 18-a^[107]. Tout comme pour les microsphères de carbone, la compréhension du mécanisme impliqué a beaucoup progressé^[108].

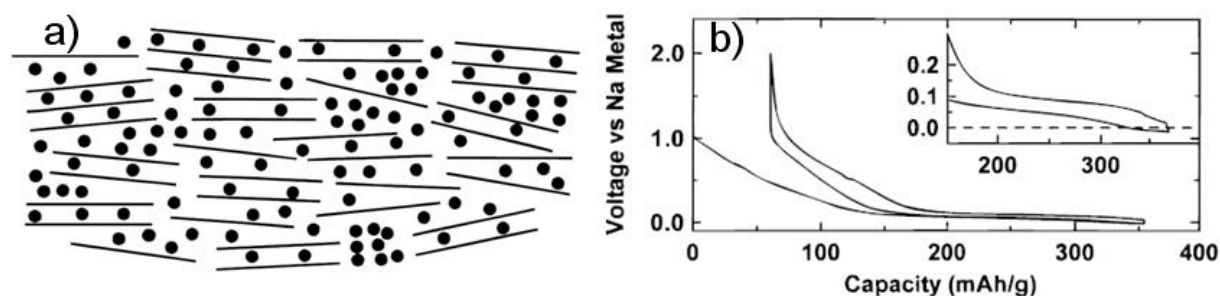


Figure 18 : a) Modèle « house of cards » représentant le remplissage du « hard carbon » par le sodium/lithium^[107]. b) Profil en potentiel en fonction de la capacité spécifique pour la réaction du glucose pyrolysé avec le sodium. Dans l'encart, un zoom sur la région bas-potential^[107].

En regardant la courbe électrochimique correspondante (Figure 18-b), la décharge peut-être divisée en deux parties. La première partie, correspondant à la chute du potentiel de 1,2 à 0,1 V, est attribuée à l'intercalation du sodium entre les couches de graphène. Les couches de graphène étant espacées aléatoirement, cette intercalation se déroule sur une gamme de potentiel et pas à un potentiel fixe. La seconde partie, correspondant électrochimiquement au

palier à 0,1 V, est attribuée au remplissage des nanopores du carbone^[107, 108]. Des expériences RMN^[106] et de diffusion des rayons X *in situ* ont confirmé ce mécanisme^[109, 110].

En utilisant des mésophases de carbone dérivées de résine (fibres) insérées dans des matrices poreuses de silice poreux et créant ainsi une microstructure de carbone à haute conductivité, il a été possible d'obtenir des capacités de 120 mAh/g à un régime de 2C^[111]. Ce résultat est dû à un système de porosité multi-échelle (interconnexion de méso et nanopores) qui permet un transport d'ions rapide et des courtes longueurs de diffusion.

Récemment, des nanotubes de carbone creux et des nanosphères de carbone creuses ont été développés. Malgré une bonne stabilité structurale, des distances entre les couches importantes et une bonne connexion conductrice, ces structures ne donnent des bons résultats en terme de stockage qu'avec un régime faible (0,5 A/g)^[112, 113].

Nous avons vu, à travers ces quelques exemples, que les caractéristiques du carbone, incluant le degré de graphitisation, le désordre structural ou textural et la porosité ont une grande influence sur la capacité et le mécanisme d'insertion du carbone. Parmi les possibilités d'optimisation, d'autres stratégies concernant le dopage N de la structure ou la fonctionnalisation sont testées^[114]. L'électrolyte^[115, 116] et le broyage^[117], également, jouent un rôle important et doivent être encore étudiés. Des progrès restent donc à faire sur le carbone pour les batteries sodium-ion, mais le potentiel de réaction et la capacité semblent maintenant globalement connus. D'autres matériaux que le carbone sont testés afin de trouver des caractéristiques plus intéressantes, et surtout une plus haute densité de courant. Ils sont présentés dans les parties suivantes.

2) Les oxydes de métaux de transition

La recherche sur les matériaux d'électrode négative autres que le carbone et les alliages intermétalliques n'en est qu'à ses débuts. Une autre stratégie pour trouver un matériau d'électrode négative est d'utiliser des oxydes de métaux de transition. Encore une fois, ceux-ci peuvent être divisés en deux catégories : les matériaux de conversion et les matériaux d'insertion. Il est difficile de prévoir si l'oxyde de métal de transition présentera, dans une batterie sodium-ion, un mécanisme de conversion ou d'insertion mais il semblerait que les métaux de transitions avec un remplissage faible de la couche 3d (Ti, V) conduisent préférentiellement à un mécanisme d'insertion^[118].

a) Les matériaux d'insertion

Une des stratégies d'obtention d'un bon matériau d'électrode négative par mécanisme d'insertion est de regarder les familles d'oxydes et de phosphates d'habitude utilisées pour les matériaux d'électrode positive, et d'isoler ceux qui présentent les potentiels les plus bas, voir d'adapter le potentiel de ces matériaux, afin de les abaisser si des substitutions le permettant sont possibles. Seules des publications récentes traitent des matériaux d'insertion pour électrode négative. Sont présentés ici des oxydes de vanadium et des phosphates de titane à bas potentiel, des oxydes de titane et des sulfates de titane.

Le matériau NaVO_2 a été étudié par l'équipe de Delmas, puis par celle de Rozier en 2011^[78, 79]. Ces deux équipes ont observé le comportement des structures O3- NaVO_2 et P2- $\text{Na}_{0,7}\text{VO}_2$, où le sodium s'insère respectivement dans des sites octaédriques et prismatiques. La structure O3 montre une réversibilité sur 0,5 sodium à condition de ne pas dépasser un potentiel de 2,5 V. Le mécanisme de désinsertion consiste tout d'abord en un domaine biphasé comprenant les phases simples NaVO_2 et $\text{Na}_{2/3}\text{VO}_2$ et correspondant électrochimiquement à un plateau à 1,8 V. Pour $1/2 < x < 2/3$, le mécanisme est plus complexe et comprend de nombreux paliers. Il s'agit de la cristallisation du matériau dans le groupe d'espace C2/m et conduisant à une structure appelée O'3, correspondant à une distorsion de la maille trigonale qui caractérise O3- NaVO_2 . Une polarisation de 0,1 à 0,3 V est observée en fonction du régime (C/100, C/20) et ce mécanisme est associé à une capacité de 126 mAh/g. La structure P2, pour environ la même capacité, montre durant le cyclage une conservation de la structure hexagonale P2 et une polarisation beaucoup plus faible. Cette différence de polarisation est expliquée par le fait que la structure O3 est isolante alors que les structures P2 et O'3 correspondent à celles de semi-conducteurs.

Il a été rappelé dans la partie concernant les électrolytes les avantages et les inconvénients d'un électrolyte aqueux. Un tel électrolyte a été utilisé dans une demi-batterie avec le phosphate $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, présentant un potentiel d'insertion bas par rapport aux autres membres de la famille des NASICON, groupe déjà évoqué dans la partie concernant les cathodes^[97]. Le plateau correspond à la réaction redox entre Ti^{3+} et Ti^{4+} . En réduction, il se situe à 2,03 V. En oxydation, il est de 2,25 V par rapport à Na^+/Na^0 . Il a tout d'abord été montré que, lors du cyclage dans un électrolyte organique (1M NaClO_4 dans PC), la structure de ce matériau était conservée et que la capacité chutait peu (95,5% de la capacité maintenue en décharge entre le deuxième et le trentième cycle). A la suite de cela, le comportement du

matériau a été observé en milieu acide (2 M Na_2SO_4 dans l'eau) et en milieu basique (4M NaOH dans l'eau). A cause du caractère conducteur et de la meilleure viscosité de l'électrolyte, une très basse polarisation a été observée en milieu aqueux et de meilleurs résultats ont été obtenus, en termes de capacité et de maintien de la capacité dans le temps. Dans une logique de développement durable et de sécurité, des travaux de fabrication bas coût de ce composé^[119] et des prototypes de batteries complètes utilisant cette électrode ont été proposés^[119, 120]. Malheureusement, cette électrode au demeurant très intéressante a un potentiel de réaction élevé (2V), ce qui abaisse sa densité d'énergie et diminue sévèrement les chances, pour ce matériau, de connaître un jour une application industrielle.

Le plus bas potentiel pour un matériau d'insertion qui a été observé concerne le composé lamellaire $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Ce matériau a été étudié en 2011 et présente une capacité réversible de près de 200 mAh/g^[121](Figure 19).

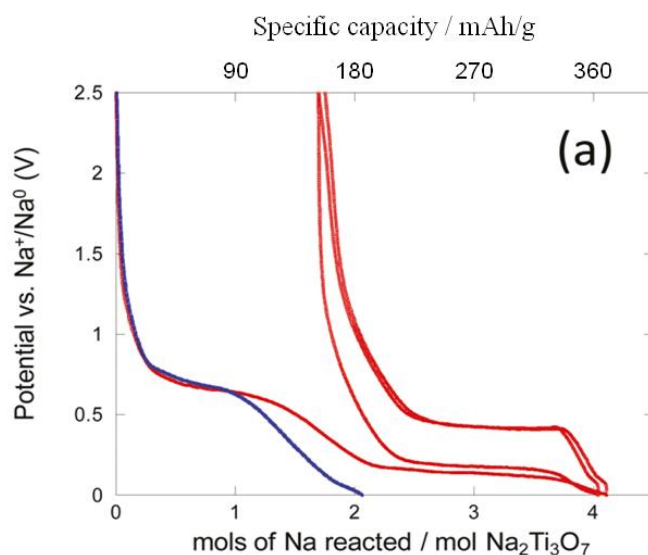


Figure 19 : Profil de potentiel en fonction de la composition pour la réduction électrochimique d'une électrode ne contenant que du noir de carbone (en bleu) et d'une électrode composite comprenant 30 % de noir de carbone et 70 % de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[121]. La figure originale a été modifiée pour y faire apparaître la capacité spécifique.

L'électrode utilisée contient 30 % de noir de carbone super P et l'électrolyte utilisée est NaClO_4 dans du carbonate de propylène (PC). Le premier plateau à 0,7 V environ lors de la première décharge correspond à la réaction avec le noir de carbone. Le plateau réversible à 0,3 V correspond à l'insertion de 2 atomes de sodium dans la structure initiale $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ qui disparaît complètement au profit de la structure $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$. Ce bas potentiel n'est pas habituel pour le couple redox Ti(IV)/Ti(III) . Lors de l'oxydation suivante $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$ disparaît et la

structure de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ réapparaît. Cependant, même sous sa forme nanostructurée, ce matériau semble montrer une faible tenue en cyclage^[122]. Comme il est possible de le voir sur la Figure 20(c), la tenue en cyclage décline rapidement à 0,1C et atteint 60 mAh/g au bout de seulement 60 cycles. Egalement, on observe que la baisse de la capacité est moins importante lorsque le régime est augmentée à 0,5C. Cela indique qu'une basse densité de courant cause plus de réactions parasites d'où une plus mauvaise efficacité coulombique. Cela est confirmé par la Figure 20(d). Sur cette deuxième figure, il est également possible de constater régime élevé, la capacité est faible. Cela est certainement lié à la mauvaise conductivité de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[122].

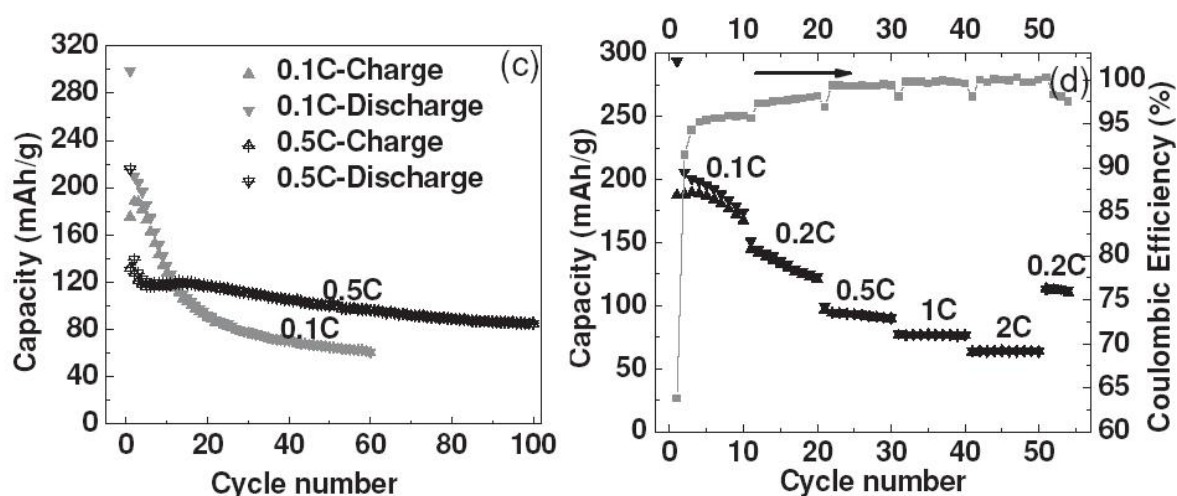


Figure 20 : (c) Performances en cyclage de l'électrode $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ à une densité de courant de 0,1C et 0,5C. (d) Performance en cyclage de l'électrode $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ dans une demi-batterie. L'électrolyte est 1M de bis(fluorosulfonyl)imide de sodium (NaFSI) dans PC. Les électrodes composites sont composées à 30% en masse d'acétylène et le liant utilisé est l'alginate de sodium (10%)^[122].

Ce matériau ouvre toutefois la voie à d'autres oxydes de titane comme $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ^[123, 124] ou $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. En ce qui concerne les sulfates, $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ a très récemment été cité par la première équipe qui avait travaillé sur $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[125]. Ce matériau dans lequel le titane passe du degré d'oxydation 3 au degré d'oxydation 2 durant la réduction montre une capacité inférieure (120 mAh/g) à plus haut potentiel mais la tenue en cyclage est supérieure.

Il faut signaler que le matériau TiO_2 a également été étudié en tant qu'anode sous la forme de nanotubes amorphes. La croissance des nanotubes s'effectue directement sur le collecteur de courant sans ajout d'additif ou de liant, ce qui permet une meilleure stabilité à long terme. Il a été démontré que le diamètre des nanotubes a une grande influence sur la réactivité avec le sodium. Ainsi, pour des nanotubes de 45 nm, le sodium ne s'intercale pas. D'après les auteurs de l'étude, cela serait dû à une mauvaise adsorption des ions dans les pores

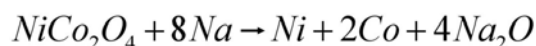
des nanotubes, qui empêcheraient ceux-ci de ressentir la charge électronique et donc de réagir. En revanche, pour des diamètres de l'ordre de 80 nm, et à condition d'utiliser une faible densité de courant (0,05 A/g), on observe une réactivité du sodium avec les nanotubes qui croît au fil des cyclages pour atteindre, au bout de 15 cycles, une capacité de 150 mAh/g. En revanche, le potentiel de réaction est haut (potentiel moyen de 1,5 V).

Les matériaux d'insertion proposés ci-dessus, bien qu'ayant une bonne stabilité en cyclage, présentent comme principal défaut un haut potentiel (à l'exception de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), aspect contraignant pour l'obtention d'une haute densité d'énergie dans une batterie complète.

b) Les matériaux de conversion

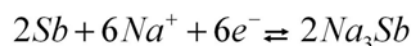
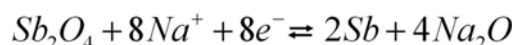
Les matériaux de conversion présentent généralement un potentiel plus bas que les matériaux d'insertion. Ils leur sont une alternative intéressante.

En 2002, NiCo_2O_4 de structure spinelle a été étudié en tant qu'électrode négative pour batterie sodium-ion. Cette électrode a montré une capacité réversible de 200 mAh/g après une décharge initiale de 600 mAh/g^[126]. Cette valeur est moins importante que la capacité théorique de NiCo_2O_4 qui est de 890 mAh/g si l'on se fie à la réaction suivante :



Des études XAS réalisées en 2005 sur la réaction chimique entre NiCo_2O_4 et du sodium par Physical Vapor Deposition ont montré que l'on avait affaire à une réduction du nickel et du cobalt d'un état trivalent à un état bivalent (NiO et CoO) et la formation de l'oxyde Na_2O après une insertion d'environ un sodium dans la structure^[127]. Une batterie complète a également été montée avec NaCoO_2 en excès comme matériau de cathode et NaClO_4 dans EC/DMC comme électrolyte et une amélioration de la capacité réversible du matériau a alors été observée^[126].

Il a également été observé pour certains matériaux la formation d'un alliage avec le métal disponible après réaction de conversion. C'est le cas pour Sb_2O_4 ^[128]. Ce matériau réagit selon les équations suivantes :



Il présente une capacité spécifique théorique de 1227 mAh/g (Figure 21). Experimentalement, une capacité réversible de 896 mAh/g est obtenue, mais la tenue en cyclage n'est pas bonne à haut régime (400 mAh/g au bout de 20 cycles à un régime de C/10) et la polarisation est quasiment de 1 V. Malgré cela, ce matériau est très prometteur.

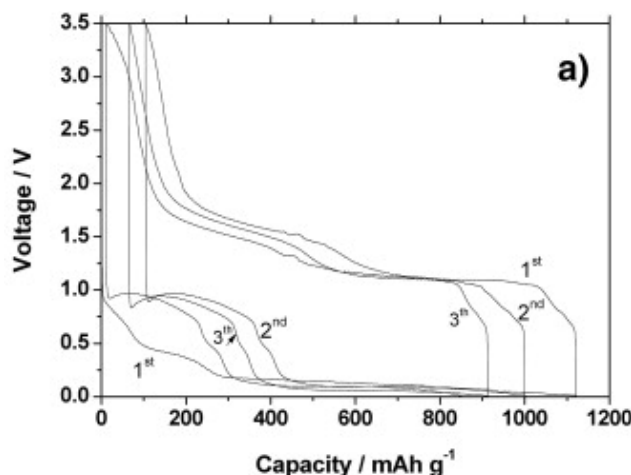
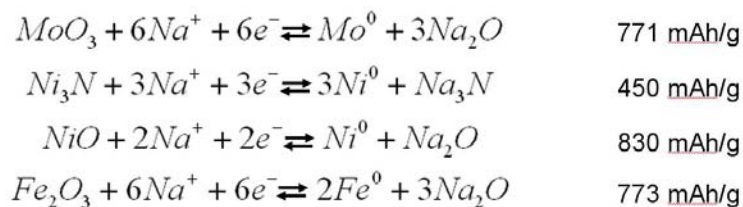


Figure 21 : Courbe galvanostatique d'une cellule $\text{Sb}_2\text{O}_4/\text{Na}$ à un régime de C/70^[128].

Des composés à base de sulfure, comme FeS_2 et Ni_3S_2 ont également été étudiés et forment Na_2S et des particules métalliques nanostructurées lors de la réaction de conversion se déroulant durant la première décharge. Ces matériaux présentent des capacités spécifiques de 630 et 420 mAh/g respectivement. Dans le cas de FeS_2 , la capacité s'effondre dès la seconde décharge et seulement 85 mAh/g sont maintenus lors du cinquantième cycle. Pour Ni_3S_2 , la capacité ne s'effondre pas aussi brutalement et 350 mAh/g environ sont maintenus au bout de 15 cycles. Bien que ces matériaux soient présentés par les auteurs comme des matériaux de cathode pour batteries au sodium, il semble plus intéressant de les présenter dans cette partie concernant les matériaux d'électrode négative au vu du potentiel auxquels ces matériaux réagissent. Ainsi, Ni_3S_2 présente un plateau de réduction d'environ 1 V et un plateau d'oxydation de 1,75 V, soit une importante polarisation de 0,75 V^[129-132].

Très récemment, la réaction de Fe_3O_4 conduisant au fer de degré d'oxydation 0 et au Na_2O a été étudiée. Les deux composés ont été identifiés par Selected Area Electron Diffraction (SAED) pattern^[133]. Il est intéressant de noter que ce matériau avait déjà été testé par Komaba *et al.* en tant que matériau d'électrode positive sur une gamme de potentiel supérieure, en tant que matériau d'insertion^[134]. Une capacité spécifique réversible de 366 mAh/g est obtenue à un taux de courant de 0.06C dans la fenêtre de potentiel 0,04-3,0 V.

Quelques autres matériaux conduisant à des réactions de conversion ont été étudiés récemment ^[135-137]. Les capacités et les équations correspondant à certains de ces matériaux sont présentées ci-dessous:



Les charges et décharges suivantes sont très différentes de la décharge initiale et ont une capacité moindre diminuant en cyclage témoignant d'une irréversibilité partielle du mécanisme initial. Notons également que ces systèmes présentent, pour la plupart, une polarisation importante. Signalons enfin que la mise en forme de ces matériaux est également à l'étude et peut avoir une importance considérable lors de la réaction de conversion, surtout en ce qui concerne la tenue en cyclage. Ainsi, l'équipe de Tirado a réussi à obtenir de bonnes caractéristiques électrochimiques sur des matériaux se présentant sous forme nanocristalline^[137]. Ces composés avaient été obtenus par électrodéposition puis oxydation thermique du métal.

3) Les alliages

Afin de terminer ce premier chapitre nous parlerons des matériaux d'alliages, une autre grande classe d'électrodes négatives. Ceux-ci ont déjà été introduits dans la première partie de ce chapitre et ont également été évoqués lors de la partie précédente concernant les matériaux de conversion. En effet, après une réaction de conversion conduisant au métal de transition, il arrive que celui-ci réagisse ensuite avec le sodium créant ainsi un alliage. Dans le cas où les deux mécanismes ont une tenue en cyclage correcte (ce qui est le principal problème des matériaux d'alliage, comme des matériaux de conversion), les capacités des deux mécanismes s'additionnent alors, créant une capacité importante.

Par rapport aux anodes métalliques pour batteries lithium, les dispositifs ont souvent une plus basse densité d'énergie théorique à cause d'une basse capacité spécifique due au plus haut potentiel de réduction standard de Na^+/Na^0 (dans le cadre de l'hypothèse de réactions ayant lieu aux mêmes potentiels pour les batteries Li-ion et Na-ion et parce que beaucoup de

réactions d'alliages se déroulent à bas potentiel). Autrement dit, il y a moins d'alliages disponibles dans les diagrammes binaires Na-M que dans les diagrammes Li-M.

Le plomb est l'unique matériau d'alliage ayant été testé électrochimiquement avec le sodium avant les années 2010^[138]. La publication de Jow *et al.* de 1987 concerne la mise en forme d'une électrode composite de plomb et de polymère conducteur. Le rôle de ce polymère dans des batteries à électrolyte organique y est développé et on constate, lors de son utilisation, une augmentation de la durée de vie de l'électrode. Durant la décharge galvanostatique, débutant à 0,7 V et descendant jusqu'à 0,1 V environ, quatre plateaux, associés à autant d'alliages sont observés (NaPb_3 , NaPb , Na_5Pb_2 et $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$).

Les études débutent réellement en 2011 lorsque le groupe du Massachusetts Institute of Technology (MIT), dirigé par G. Ceder expose ses travaux de modélisation réalisés autour des alliages possibles du germanium, du plomb, de l'étain et du silicium avec le sodium^[139]. Les auteurs, à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ont représenté les courbes de potentiel en fonction du ratio de sodium ayant réagi avec le métal. Les calculs ont été réalisés à l'aide des données cristallographiques disponibles sur les alliages connus de ces matériaux. Pour le germanium et le silicium, seuls NaGe et NaSi ont été identifiés. Pour l'étain et le plomb en revanche, ils prévoient une courbe de potentiel comprenant plusieurs paliers et allant jusqu'à $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ et $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$. Les résultats de leurs travaux donnent une courbe pour le plomb qui est comparable à celle qui avait été obtenue par Jow *et al.*^[138], ce qui permet de confirmer la qualité du modèle utilisé. Ce travail est très inspiré, d'après les auteurs, par une publication très similaire de 2007 sur les alliages pour batteries Li-ion^[30]. En effet, de la même manière, le but est d'obtenir un graphe représentant le rapport entre la densité d'énergie volumique et l'expansion volumique dans les alliages à l'aide de la modélisation (Figure 22). Les auteurs concluent de ce graphique que les matériaux d'alliages pour batteries sodium-ion sont peu prometteurs. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 22, si une capacité en cyclage intéressante est obtenue avec un matériau d'alliage présentant une expansion volumique de 300 %, la densité d'énergie volumique induite ne sera que de l'ordre de grandeur de celle obtenue pour une batterie Li-ion dont l'expansion volumique est de 50 %.

Dans le même temps, Tran et Obrovac, qui étudiaient également l'expansion volumique et la densité d'énergie volumique d'un grand nombre d'électrodes de métaux d'alliages avec différents alcalins, ont constaté également, pour le silicium et l'étain, que la densité d'énergie attendue était de l'ordre de grandeur de celle du lithium dans le graphite^[140]. Ils ont également

montré que l'expansion volumique en fonction de l'état de charge pouvait être représentée linéairement.

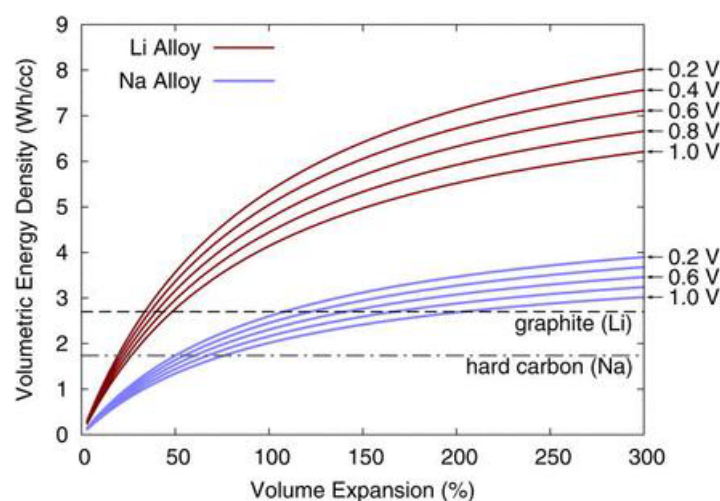


Figure 22 : Courbe de la densité d'énergie volumique en fonction de l'expansion volumique pour des alliages lithium et sodium. Les densités d'énergie volumiques du graphite lithié et du « hard carbon » sodié sont inclus^[139].

A la suite de ces rapport pourtant pessimistes, le nombre de publications sur les alliages sodium-métal augmente brusquement.

Aucune d'elles ne concerne le silicium, matériau d'alliage le plus prometteur dans les batteries Li-ion. Des études préliminaires ont été réalisées sur ce matériau au début de cette thèse (2010-2011). Ces quelques expériences n'ont pas permis de constater la formation d'une intercalation ou d'un alliage entre le sodium et le silicium, même après insertion et désinsertion de lithium, et m'ont conduit rapidement vers d'autres matériaux plus prometteurs. Il semblerait, au vu du grand nombre de publications existantes à ce jour sur les autres matériaux d'alliages, que d'autres groupes aient également constaté que le silicium ne formait pas d'alliage avec le sodium. Une publication sur ce point fait défaut dans la littérature.

L'antimoine, depuis 2012, fait l'objet d'une grande attention. Yang *et al.* ont mélangé de l'antimoine et du carbone à l'aide d'un broyeur planétaire et ont constaté une capacité réversible de plus de 600 mAh/g (Na_3Sb) à un très haut courant de 2000 mA/g^[69, 141]. Ils ont constaté 85 % de réversibilité sur le premier cycle et 94 % de rétention de capacité au centième cycle pour l'électrode composite optimisée. L'idée d'observer le comportement de l'antimoine fait suite à l'étude de Xiao *et al.* qui montrent une capacité de plus de 500 mAh/g sur le matériau composite SnSb/C ^[142]. La forte capacité à très haut courant et la tenue en

cyclage de l'antimoine sont exceptionnelles et d'autant plus inattendues que le lithium montre des résultats médiocres avec le même matériau comme il est possible de le voir sur la Figure 23.

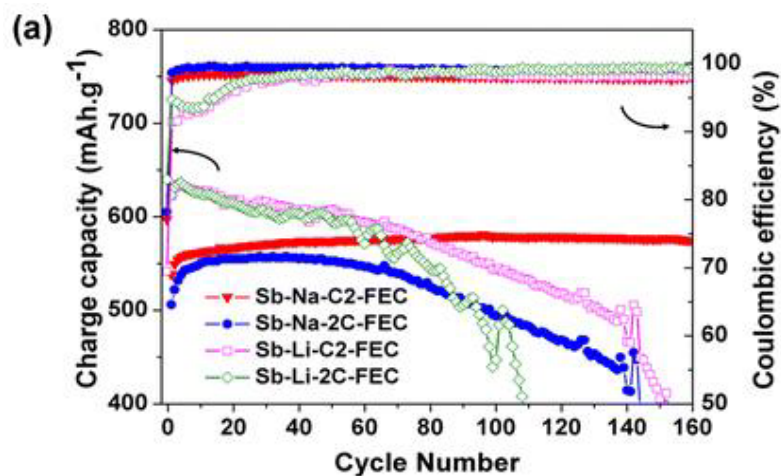


Figure 23 : Performances en cyclage d'une électrode d'antimoine en fonction de Na^+ et Li^+ à C/2 et 2C. L'électrolyte est 1 M NaClO_4 dans PC avec en additif 5% de FEC^[69].

Les raisons de cette différence de tenue en cyclage sont à l'étude^[143]. Il semblerait qu'elles soient liées des différences de structure formées et de coefficients de diffusion. En effet, contrairement au cas des batteries lithium-ion dans lesquelles le matériau Li_3Sb est formé en passant par des alliages appartenant au diagramme de phase, le matériau Na_3Sb de structure hexagonal est formé durant la décharge en passant par des alliages Na_xSb amorphes. Ceux-ci n'ont d'ailleurs pas pu être identifiés précisément. De la DFT a également été utilisée pour expliquer le mécanisme en œuvre à travers la phase, le potentiel et les barrières de diffusion. L'antimoine semble être un excellent matériau d'électrode pour batteries sodium-ion, cependant, il souffre de disponibilité dans la croûte terrestre (seulement 0,00002 %^[8]) et par conséquent, ce matériau ne peut pas constituer une solution viable à long terme.

Très récemment, une équipe chinoise et une équipe coréenne ont observé une électrode composite à base de phosphore rouge (30 % de carbone)^[68, 144]. Ce matériau montre des caractéristiques exceptionnelles. La capacité spécifique associée à ce matériau est d'environ 2000 mAh/g et celle-ci est maintenue au dessus de 1000 mAh/g au quatre-vingtième cycle pour une densité de courant de 250 mA/g (Figure 24). Le potentiel de réduction moyen est de l'ordre de 0,5 V. La préparation à partir du phosphore dans son état naturel ne demande que peu d'énergie (chauffage à 250°C) et le phosphore a une disponibilité importante autour de la

terre. La réaction de ce matériau est intéressante, cependant le risque de formation de phosphine (H_3P) est un inconvénient majeur pour des applications à plus grande échelle. En effet, la phosphine est corrosive, très toxique et extrêmement inflammable.

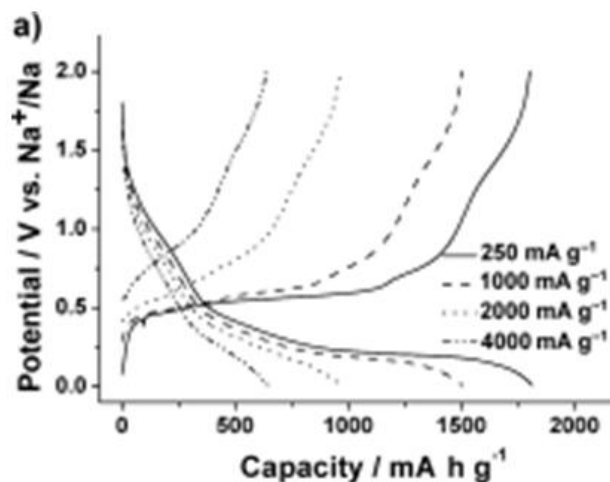


Figure 24 : Performance d'une électrode Phosphore rouge/carbone chargée et déchargée à des courants de densité allant de 250 à 4000 mA/g^[144].

L'étain semble également être un matériau d'alliage des plus prometteurs pour les batteries sodium-ion. Ce matériau a été étudié durant ma thèse et les données récentes de la littérature autour de ce matériau sont développées dans le chapitre suivant.

4) Bilan des matériaux de négative

Un bilan des différents matériaux de négative des batteries sodium-ion qui ont été, pour la plupart, vus dans les paragraphes précédents, est représenté sur un graphique de leur potentiel de travail par rapport au sodium en fonction de leur capacité^[145]. Il est intéressant de noter que contrairement au cas des batteries lithium-ion, les différents carbones semblent avoir de faibles potentialités en tant qu'électrodes négatives pour batteries sodium-ion. Comme il a déjà été évoqué, d'après des publications apparaissant dans la littérature en 2013, le phosphore et l'antimoine semblent être les matériaux les plus intéressants, avec un bas potentiel et une capacité spécifique élevée. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, bien que n'ayant pas une capacité élevée, se démarque par son très faible potentiel de réaction pour un matériau d'insertion.

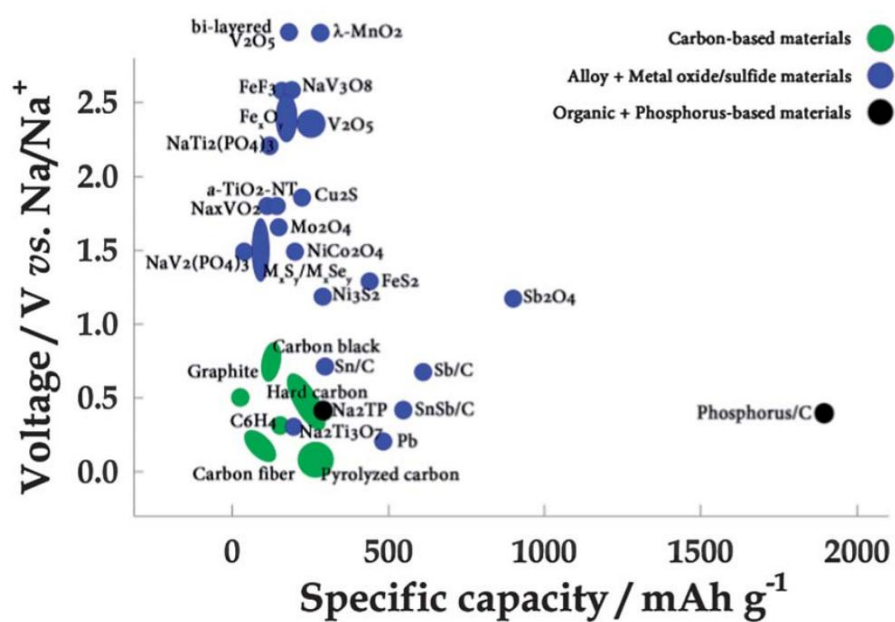


Figure 25 : Potentiel en fonction de la capacité massique pour des matériaux d'électrodes négatives pour batteries sodium-ion^[145].

Conclusion du chapitre

Après avoir posé certains principes de base d'électrochimie et avoir donné un bref rappel du principe de fonctionnement des batteries lithium-ion, il a été rappelé dans ce chapitre leur nécessité dans le monde actuel. Il a ensuite été introduit le fait que le lithium n'avait pas une disponibilité géographique équitable et qu'à moyen terme dans le cas d'un renouvellement du parc automobile et d'un développement intensif des sources d'énergie intermittentes, il viendrait à manquer. Le sodium n'étant pas soumis à ces contraintes il a été introduit l'intérêt du développement des batteries sodium-ion comme accumulateur alternatif aux batteries lithium-ion. Nous avons vu que ce constat est partagé par beaucoup de groupes de recherche au vu du nombre croissant de publications sur le sujet. Un aperçu des progrès récents sur les matériaux de cathodes et les électrolytes a notamment permis de révéler les différences de réactivité entre les deux alcalins. L'électrode négative, au début de mon doctorat, était le constituant limitant de la batterie puisque il a été observé une faible intercalation du sodium dans le graphite. Un aperçu de l'état de la recherche sur cette électrode, d'un point de vue mécanisme, a alors été exposé afin de saisir les enjeux qui l'entouraient. Nous avons vu qu'à travers les « hard carbon » et les microsphères de carbone, l'élément carbone avait fait l'objet d'une grande attention et que les principaux problèmes de ces électrodes résidaient dans le fait qu'il fallait utiliser une faible densité de courant de C/80, qu'elles possèdent une tenue en cyclage limitée et une capacité moyenne (environ 300 mAh/g). Les oxydes de métaux de transition présentant un mécanisme d'insertion, quand à eux, ont une bonne cyclabilité mais souffrent d'une basse densité d'énergie à cause de leur haut potentiel pour une application d'électrode négative et du petit nombre de sites vacants disponibles. Le matériau $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fait exception puisqu'il présente un bas potentiel de réaction (sous 0,5 V). Il a cependant une tenue en cyclage limitée puisque au bout de 60 cycles à 0,1C, il présente une capacité de 60 mAh/g. Les alliages et les matériaux de conversion, en revanche, montrent des potentialités intéressantes à travers leur grande capacité spécifique et leur faible potentiel de réaction. Ainsi Sb_2O_4 , ayant un potentiel de réaction inférieur à 1,5 V, présente une capacité réversible de près de 900 mAh/g sur le premier cycle qui peut être maintenue à 400 mAh/g au delà de 20 cycles. Pour ce qui est des alliages, il est possible de citer l'antimoine, ayant une capacité de près de 600 mAh/g durant plus de 150 cycles (sous 1 V) et surtout le phosphore qui maintient une capacité supérieure à

1 Ah/g durant 80 cycles pour un potentiel de réduction moyen de l'ordre de 0,5 V. Dans le cadre de ma thèse, de nombreux matériaux ont été testés. Le prochain chapitre présentera les travaux réalisés autour de l'étain, matériau formant un alliage avec le sodium. Les deux suivants parleront d'une famille de matériaux de la catégorie des chalcogénures qui présente une capacité spécifique intéressante.

Références

- [1] Whittingham, M.S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science*, 1976, **192**(4244), 1126-1127.
- [2] Mizushima, K., Jones, P.C., Wiseman, P.J. and Goodenough, J.B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, 1980, **15**(6), 783-789.
- [3] Pilot, C. Main Trend For The Rechargeable Battery Market Worldwide 2007-2015. *Avicenne Développement*, 2008.
- [4] Patil, A., Patil, V., Wook Shin, D., Choi, J.-W., Paik, D.-S. and Yoon, S.-J. Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. *Materials Research Bulletin*, 2008, **43**(8-9), 1913-1942.
- [5] Orsini, F., Du Pasquier, A., Beaudoin, B., Tarascon, J.M., Trentin, M., Langenhuizen, N., De Beer, E. and Notten, P. In situ Scanning Electron Microscopy (SEM) observation of interfaces within plastic lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 1998, **76**(1), 19-29.
- [6] Gauthier, M., Bélanger, A., Kapfer, B., Vassort, G. and Armand, M. Solid Polymer Electrolyte Lithium Batteries. 1989.
- [7] Dunn, B., Kamath, H. and Tarascon, J.-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science*, 2011, **334**(6058), 928-935.
- [8] www.webelements.com.
- [9] Valeri, P., Adam, T., John, C. and Yang, R. Li insertion in ball-milled graphitic carbon studied by total x-ray diffraction. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **23**(43), 435003.
- [10] Tirado, J.L. Inorganic materials for the negative electrode of lithium-ion batteries: state-of-the-art and future prospects. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2002, **40**(3), 103-136.
- [11] Yazami, R. and Touzain, P. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *Journal of Power Sources*, 1983, **9**(3), 365-371.
- [12] Tirado, J.L. Inorganic materials for the negative electrode of lithium-ion batteries: state-of-the-art and future prospects. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2003, **40**(3), 103-136.
- [13] Dahn, J.R., Zheng, T., Liu, Y. and Xue, J.S. Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials. *Science*, 1995, **270**(5236), 590-593.
- [14] Thackeray, M.M., Mansuetto, M.F. and Bates, J.B. Structural stability of LiMn_2O_4 electrodes for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 1997, **68**(1), 153-158.
- [15] Chung, K.Y. and Kim, K.-B. Investigations into capacity fading as a result of a Jahn-Teller distortion in 4V LiMn_2O_4 thin film electrodes. *Electrochimica Acta*, 2004, **49**(20), 3327-3337.
- [16] Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S. and Goodenough, J.B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, **144**(4), 1188-1194.
- [17] Striebel, K., Zaghbi, K. and Guyomard, D. Lithium and Lithium-Ion Batteries. *The Electrochemical Society*, 2003, 192-197.
- [18] Yamada, A., Chung, S.C. and Hinokuma, K. Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, **148**(3), A224-A229.
- [19] Moreau, P., Mauchamp, V., Pailloux, F. and Boucher, F. Fast determination of phases in Li_xFePO_4 using low losses in electron energy-loss spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(12), 123111-123113.

- [20] Edfouf, Z. Etude de nouveaux matériaux composites de type Si/Sn-Ni/Al/C pour électrode négative de batteries lithium-ion. *Thèse de Doctorat, Université Paris-Est*, 2011.
- [21] Dey, A.N. Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 1971, **118**(10), 1547-1549.
- [22] Obrovac, M.N. and Christensen, L. Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, **7**(5), A93-A96.
- [23] McDonough, W.F. The Composition of the Earth, 1999.
- [24] Wen, C.J. and Huggins, R.A. Thermodynamic Study of the Lithium-Tin System. *Journal of The Electrochemical Society*, 1981, **128**(6), 1181-1187.
- [25] Chan, C.K., Peng, H., Liu, G., McIlwrath, K., Zhang, X.F., Huggins, R.A. and Cui, Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat Nano*, 2008, **3**(1), 31-35.
- [26] Maranchi, J.P., Hepp, A.F. and Kumta, P.N. High Capacity, Reversible Silicon Thin-Film Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, **6**(9), A198-A201.
- [27] Mazouzi, D., Lestriez, B., Roué, L. and Guyomard, D. Silicon Composite Electrode with High Capacity and Long Cycle Life. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009, **12**(11), A215-A218.
- [28] Beaulieu, L.Y. and Dahn, J.R. The Reaction of Lithium with Sn-Mn-C Intermetallics Prepared by Mechanical Alloying. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, **147**(9), 3237-3241.
- [29] Larcher, D., Beattie, S., Morcrette, M., Edstrom, K., Jumas, J.-C. and Tarascon, J.-M. Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**(36), 3759-3772.
- [30] Obrovac, M.N., Christensen, L., Le, D.B. and Dahn, J.R. Alloy Design for Lithium-Ion Battery Anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, **154**(9), A849-A855.
- [31] Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L. and Tarascon, J.M. Searching for new anode materials for the Li-ion technology: time to deviate from the usual path. *Journal of Power Sources*, 2001, **97-98**(0), 235-239.
- [32] Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L. and Tarascon, J.M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 2000, **407**(6803), 496-499.
- [33] Laruelle, S., Poizot, P., Baudrin, E., Briois, V., Touboul, M. and Tarascon, J.M. X-ray absorption study of cobalt vanadates during cycling usable as negative electrode in lithium battery. *Journal of Power Sources*, 2001, **97-98**(0), 251-253.
- [34] Bodenez, V., Dupont, L., Morcrette, M., Surcin, C., Murphy, D.W. and Tarascon, J.M. Copper Extrusion/Reinjection in Cu-Based Thiospinels by Electrochemical and Chemical Routes. *Chemistry of Materials*, 2006, **18**(18), 4278-4287.
- [35] Rozier, P., Morcrette, M., Martin, P., Laffont, L. and Tarascon, J.M. Solid Solution ($\text{Li}_{1.3-y}\text{Cu}_y$) V_3O_8 : Structure and Electrochemistry. *Chemistry of Materials*, 2005, **17**(5), 984-991.
- [36] Debart, A., Dupont, L., Patrice, R. and Tarascon, J.M. Reactivity of transition metal (Co, Ni, Cu) sulphides versus lithium: The intriguing case of the copper sulphide. *Solid State Sciences*, 2006, **8**(6), 640-651.
- [37] Badway, F., Cosandey, F., Pereira, N. and Amatucci, G.G. Carbon Metal Fluoride Nanocomposites: High-Capacity Reversible Metal Fluoride Conversion Materials as Rechargeable Positive Electrodes for Li Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, **150**(10), A1318-A1327.
- [38] Wang, F., Robert, R., Chernova, N.A., Pereira, N., Omenya, F., Badway, F., Hua, X., Ruotolo, M., Zhang, R., Wu, L., Volkov, V., Su, D., Key, B., Whittingham, M.S., Grey, C.P.,

- Amatucci, G.G., Zhu, Y. and Graetz, J. Conversion Reaction Mechanisms in Lithium Ion Batteries: Study of the Binary Metal Fluoride Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(46), 18828-18836.
- [39] Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S. and Tarascon, J.M. Rationalization of the Low-Potential Reactivity of 3d-Metal-Based Inorganic Compounds toward Li. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, **149**(9), A1212-A1217.
- [40] Cabana, J., Monconduit, L., Larcher, D. and Palacín, M.R. Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Advanced Materials*, 2010, **22**(35), E170-E192.
- [41] Hu, J., Li, H. and Huang, X. Cr₂O₃-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, **8**(1), A66-A69.
- [42] Zhao, J., Tao, Z., Liang, J. and Chen, J. Facile Synthesis of Nanoporous γ -MnO₂ Structures and Their Application in Rechargeable Li-Ion Batteries. *Crystal Growth & Design*, 2008, **8**(8), 2799-2805.
- [43] Tarascon, J.M. and Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414**(6861), 359-367.
- [44] Palacin, M.R. Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**(9), 2565-2575.
- [45] Wadia, C., Albertus, P. and Srinivasan, V. Resource constraints on the battery energy storage potential for grid and transportation applications. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(3), 1593-1598.
- [46] Wang, W., Yu, C., Lin, Z., Hou, J., Zhu, H. and Jiao, S. Microspheric Na₂Ti₃O₇ consisting of tiny nanotubes: an anode material for sodium-ion batteries with ultrafast charge-discharge rates. *Nanoscale*, 2012.
- [47] <http://www.ffe.de/en>, R.C.F.E.E.
- [48] Survey, U.S.G. "lithium" in Mineral Commodity Summaries 2012. *Reston, VA*, 2012, 94.
- [49] Research, M.I. The Trouble with Lithium 2 Under the Microscope. 2008.
- [50] Grosjean, C., Miranda, P.H., Perrin, M. and Poggi, P. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16**(3), 1735-1744.
- [51] www.recupyl.fr.
- [52] Xu, J., Thomas, H.R., Francis, R.W., Lum, K.R., Wang, J. and Liang, B. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 2008, **177**(2), 512-527.
- [53] Hueso, K.B., Armand, M. and Rojo, T. High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**(3), 734-749.
- [54] Ellis, B.L. and Nazar, L.F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2012, **16**(4), 168-177.
- [55] Kummer, J.T., Arbor, A. and Weber, N. Battery having a molten alkali metal anode and a molten sulfur cathode. *United States Patent*, 1968.
- [56] Lu, X., Xia, G., Lemmon, J.P. and Yang, Z. Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(9), 2431-2442.
- [57] O'Sullivan, T.M., Bringham, C.M. and Clark, R.E. ZEBRA Technologies for the All Electric Smart Car. *International Symposium on Power Electronics Electric Drives Automation and Motion (SPEEDAM)*, 2006.
- [58] Gerssen-Gondelach, S.J. and Faaij, A.P.C. Performance of batteries for electric vehicles on short and longer term. *Journal of Power Sources*, 2012, **212**(0), 111-129.

- [59] Abraham, K.M. and Jiang, Z. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 1996, **143**(1), 1-5.
- [60] Hassoun, J., Croce, F., Armand, M. and Scrosati, B. Investigation of the O₂ Electrochemistry in a Polymer Electrolyte Solid-State Cell. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**(13), 2999-3002.
- [61] Bruce, P.G., Freunberger, S.A., Hardwick, L.J. and Tarascon, J.-M. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nat Mater*, 2012, **11**(1), 19-29.
- [62] Peled, E., Golodnitsky, D., Mazor, H., Goor, M. and Avshalomov, S. Parameter analysis of a practical lithium- and sodium-air electric vehicle battery. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(16), 6835-6840.
- [63] Sun, Q., Yang, Y. and Fu, Z.-W. Electrochemical properties of room temperature sodium-air batteries with non-aqueous electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 2012, **16**(1), 22-25.
- [64] Peled, E., Golodnitsky, D., Mazor, H., Goor, M. and Avshalomov, S. Parameter analysis of a practical lithium- and sodium-air electric vehicle battery. *Journal of Power Sources*, 2012, **196**(16), 6835-6840.
- [65] Delmas, C., Nadiri, A. and Soubeyroux, J.L. The nasicon-type titanium phosphates ATi₂(PO₄)₃ (A=Li, Na) as electrode materials. *Solid State Ionics*, 1988, **28-30**(0), 419-423.
- [66] Delmas, C., Cherkaoui, F., Nadiri, A. and Hagenmuller, P. A nasicon-type phase as intercalation electrode: NaTi₂(PO₄)₃. *Materials Research Bulletin*, 1987, **22**(5), 631-639.
- [67] Ong, S.P., Chevrier, V.L., Hautier, G., Jain, A., Moore, C., Kim, S., Ma, X. and Ceder, G. Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials. *Energy & Environmental Science*, 2012, **4**(9), 3680-3688.
- [68] Kim, Y., Park, Y., Choi, A., Choi, N.-S., Kim, J., Lee, J., Ryu, J.H., Oh, S.M. and Lee, K.T. An Amorphous Red Phosphorus/Carbon Composite as a Promising Anode Material for Sodium Ion Batteries. *Advanced Materials*, 2013, **25**(22), 3045-3049.
- [69] Darwiche, A., Marino, C., Sougrati, M.T., Fraise, B., Stievano, L. and Monconduit, L. Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: an unexpected electrochemical mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(51), 20805-20811.
- [70] Delmas, C., Fouassier, C. and Hagenmuller, P. Structural classification and properties of the layered oxides. *Physica B+C*, 1980, **99**(1-4), 81-85.
- [71] Shacklette, L.W., Jow, T.R. and Townsend, L. Rechargeable Electrodes from Sodium Cobalt Bronzes. *Journal of The Electrochemical Society*, 1988, **135**(11), 2669-2674.
- [72] Ma, Y., Doeff, M.M., Visco, S.J. and De Jonghe, L.C. Rechargeable Na/Na_xCoO₂ and Na₁₅Pb₄/Na_xCoO₂ Polymer Electrolyte Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 1993, **140**(10), 2726-2733.
- [73] Lu, Z. and Dahn, J.R. In Situ X-Ray Diffraction Study of P2 Na₂/3[Ni₁/3Mn₂/3]O₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, **148**(11), A1225-A1229.
- [74] Carlier, D., Cheng, J.H., Berthelot, R., Guignard, M., Yoncheva, M., Stoyanova, R., Hwang, B.J. and Delmas, C. The P2-Na₂/3Co₂/3Mn₁/3O₂ phase: structure, physical properties and electrochemical behavior as positive electrode in sodium battery. *Dalton Transactions*, 2011, **40**(36), 9306-9312.
- [75] Yabuuchi, N., Kajiyama, M., Iwatate, J., Nishikawa, H., Hitomi, S., Okuyama, R., Usui, R., Yamada, Y. and Komaba, S. P2-type Na_x[Fe₁/2Mn₁/2]O₂ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries. *Nat Mater*, 2012, **11**(6), 512-517.
- [76] Braconnier, J.J., Delmas, C. and Hagenmuller, P. Etude par desintercalation electrochimique des systemes Na_xCrO₂ et Na_xNiO₂. *Materials Research Bulletin*, 1982, **17**(8), 993-1000.

- [77] Takeda, Y., Nakahara, K., Nishijima, M., Imanishi, N., Yamamoto, O., Takano, M. and Kanno, R. Sodium deintercalation from sodium iron oxide. *Materials Research Bulletin*, 1994, **29**(6), 659-666.
- [78] Didier, C., Guignard, M., Denage, C., Szajwaj, O., Ito, S., Saadoune, I., Darriet, J. and Delmas, C. Electrochemical Na-Deintercalation from NaVO₂. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2011, **14**(5), A75-A78.
- [79] Hamani, D., Ati, M., Tarascon, J.-M. and Rozier, P. Na_xVO₂ as possible electrode for Na-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2011, **13**(9), 938-941.
- [80] Ma, X., Chen, H. and Ceder, G. Electrochemical Properties of Monoclinic NaMnO₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, **158**(12), A1307-A1312.
- [81] Sauvage, F., Laffont, L., Tarascon, J.M. and Baudrin, E. Study of the Insertion/Deinsertion Mechanism of Sodium into Na_{0.44}MnO₂. *Inorganic Chemistry*, 2007, **46**(8), 3289-3294.
- [82] Tevar, A.D. and Whitacre, J.F. Relating Synthesis Conditions and Electrochemical Performance for the Sodium Intercalation Compound Na₄Mn₉O₁₈ in Aqueous Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, **157**(7), A870-A875.
- [83] Liu, H., Zhou, H., Chen, L., Tang, Z. and Yang, W. Electrochemical insertion/deinsertion of sodium on NaV₆O₁₅ nanorods as cathode material of rechargeable sodium-based batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(2), 814-819.
- [84] Abraham, K.M. Intercalation positive electrodes for rechargeable sodium cells. *Solid State Ionics*, 1982, **7**(3), 199-212.
- [85] Nishijima, M., Gocheva, I.D., Okada, S., Doi, T., Yamaki, J.-i. and Nishida, T. Cathode properties of metal trifluorides in Li and Na secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 2009, **190**(2), 558-562.
- [86] Palomares, V., Serras, P., Villaluenga, I., Hueso, K.B., Carretero-Gonzalez, J. and Rojo, T. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy & Environmental Science*, 2011, **5**(3), 5884-5901.
- [87] Jian, Z., Zhao, L., Pan, H., Hu, Y.-S., Li, H., Chen, W. and Chen, L. Carbon Coated Na₃V₂(PO₄)₃ as Novel Electrode Material for Sodium Ion Batteries. *Electrochemistry Communications*, 2011, **14**(1), 86-89.
- [88] Jian, Z., Han, W., Lu, X., Yang, H., Hu, Y.-S., Zhou, J., Zhou, Z., Li, J., Chen, W., Chen, D. and Chen, L. Superior Electrochemical Performance and Storage Mechanism of Na₃V₂(PO₄)₃ Cathode for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 2013, **3**(2), 156-160.
- [89] Chihara, K., Kitajou, A., Gocheva, I.D., Okada, S. and Yamaki, J.-i. Cathode Properties of Na₃M₂(PO₄)₂F₃ [M = Ti, Fe, V] for Sodium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 2012, **227**, 80-85.
- [90] Saravanan, K., Mason, C.W., Rudola, A., Wong, K.H. and Balaya, P. The First Report on Excellent Cycling Stability and Superior Rate Capability of Na₃V₂(PO₄)₃ for Sodium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 2012, **3**(4), 244-250.
- [91] Noguchi, Y., Kobayashi, E., Plashnitsa, L.S., Okada, S. and Yamaki, J.-i. Fabrication and Performances of All Solid-State Symmetric Sodium Battery Based on NASICON-Related Compounds. *Electrochimica Acta*, 2012(0).
- [92] Plashnitsa, L.S., Kobayashi, E., Noguchi, Y., Okada, S. and Yamaki, J.-i. Performance of NASICON Symmetric Cell with Ionic Liquid Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, **157**(4), A536-A543.
- [93] Barker, J., Saidi, M.Y. and Swoyer, J.L. A Sodium-Ion Cell Based on the Fluorophosphate Compound NaVPO₄F. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, **6**(1), A1-A4.

- [94] Kawabe, Y., Yabuuchi, N., Kajiyama, M., Fukuhara, N., Inamasu, T., Okuyama, R., Nakai, I. and Komaba, S. Synthesis and Electrode Performance of Carbon Coated Na₂FePO₄F for Rechargeable Na Batteries. *Electrochemistry Communications*, 2011, **13**(11), 1225-1228.
- [95] Barpanda, P., Chotard, J.-N.I., Recham, N., Delacourt, C., Ati, M., Dupont, L., Armand, M. and Tarascon, J.-M. Structural, Transport, and Electrochemical Investigation of Novel AMSO₄F (A = Na, Li; M = Fe, Co, Ni, Mn) Metal Fluorosulphates Prepared Using Low Temperature Synthesis Routes. *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**(16), 7401-7413.
- [96] Moreau, P., Guyomard, D., Gaubicher, J. and Boucher, F. Structure and Stability of Sodium Intercalated Phases in Olivine FePO₄. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(14), 4126-4128.
- [97] Park, S.I., Gocheva, I., Okada, S. and Yamaki, J.-i. Electrochemical Properties of NaTi₂(PO₄)₃ Anode for Rechargeable Aqueous Sodium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, **158**(10), A1067-A1070.
- [98] Komaba, S., Murata, W. and Ozeki, T. Advanced Carbon Anode for Na-Ion Batteries. *ECS Meeting Abstracts*, 2009, **902**(8), 684.
- [99] Komaba, S., Ishikawa, T., Yabuuchi, N., Murata, W., Ito, A. and Ohsawa, Y. Fluorinated Ethylene Carbonate as Electrolyte Additive for Rechargeable Na Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3**(11), 4165-4168.
- [100] Ponrouch, A., Marchante, E., Courty, M., Tarascon, J.-M. and Palacin, M.R. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(9), 8572-8583.
- [101] Ge, P. and Fouletier, M. Electrochemical intercalation of sodium in graphite. *Solid State Ionics*, 1988, **28-30**(2), 1172-1175.
- [102] Doeff, M.M., Ma, Y., Visco, S.J. and De Jonghe, L.C. Electrochemical Insertion of Sodium into Carbon. *Journal of The Electrochemical Society*, 1993, **140**(12), L169-L170.
- [103] DiVincenzo, D.P. and Mele, E.J. Cohesion and structure in stage-1 graphite intercalation compounds. *Physical Review B*, 1985, **32**(4), 2538-2553.
- [104] Thomas, P., Ghanbaja, J. and Billaud, D. Electrochemical insertion of sodium in pitch-based carbon fibres in comparison with graphite in NaClO₄-ethylene carbonate electrolyte. *Electrochimica Acta*, 1999, **45**(3), 423-430.
- [105] Alcántara, R., Jiménez-Mateos, J.M., Lavela, P. and Tirado, J.L. Carbon black: a promising electrode material for sodium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2001, **3**(11), 639-642.
- [106] Alcantara, R., Lavela, P., Ortiz, G.F. and Tirado, J.L. Carbon Microspheres Obtained from Resorcinol-Formaldehyde as High-Capacity Electrodes for Sodium-Ion Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, **8**(4), A222-A225.
- [107] Stevens, D.A. and Dahn, J.R. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, **147**(4), 1271-1273.
- [108] Komaba, S., Murata, W., Ishikawa, T., Yabuuchi, N., Ozeki, T., Nakayama, T., Ogata, A., Gotoh, K. and Fujiwara, K. Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**(20), 3859-3867.
- [109] Stevens, D.A. and Dahn, J.R. An In Situ Small-Angle X-Ray Scattering Study of Sodium Insertion into a Nanoporous Carbon Anode Material within an Operating Electrochemical Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, **147**(12), 4428-4431.
- [110] Stevens, D.A. and Dahn, J.R. The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, **148**(8), A803-A811.

- [111] Wenzel, S., Hara, T., Janek, J. and Adelhelm, P. Room-temperature sodium-ion batteries: Improving the rate capability of carbon anode materials by templating strategies. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(9), 3342-3345.
- [112] Tang, K., Fu, L., White, R.J., Yu, L., Titirici, M.-M., Antonietti, M. and Maier, J. Hollow Carbon Nanospheres with Superior Rate Capability for Sodium-Based Batteries. *Advanced Energy Materials*, 2012, **2**(7), 873-877.
- [113] Cao, Y., Xiao, L., Sushko, M.L., Wang, W., Schwenzer, B., Xiao, J., Nie, Z., Saraf, L.V., Yang, Z. and Liu, J. Sodium Ion Insertion in Hollow Carbon Nanowires for Battery Applications. *Nano Letters*, 2012, **12**(7), 3783-3787.
- [114] Kuratani, K., Yao, M., Senoh, H., Takeichi, N., Sakai, T. and Kiyobayashi, T. Na-ion capacitor using sodium pre-doped hard carbon and activated carbon. *Electrochimica Acta*, 2012, **76**(0), 320-325.
- [115] Komaba, S., Ishikawa, T., Matsuura, Y., Murata, W., Yabuuchi, N., Shimazu, S., Son, J.-Y., Cui, Y.-T., Oji, H., Gotoh, K. and Takeda, K. High Capacity Negative Electrodes for Na-Ion Batteries: Insertion Mechanism and SEI Layer. *Meeting Abstracts*, 2012, **15**, 1852.
- [116] Xia, X. and Dahn, J.R. Study of the Reactivity of Na/Hard Carbon with Different Solvents and Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, **159**(5), A515-A519.
- [117] Alcántara, R., Lavela, P., Ortiz, G.F., Tirado, J.L., Menéndez, R., Santamaría, R. and Jiménez-Mateos, J.M. Electrochemical, textural and microstructural effects of mechanical grinding on graphitized petroleum coke for lithium and sodium batteries. *Carbon*, 2003, **41**(15), 3003-3013.
- [118] Xiong, H., Slater, M.D., Balasubramanian, M., Johnson, C.S. and Rajh, T. Amorphous TiO₂ Nanotube Anode for Rechargeable Sodium Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, **2**(20), 2560-2565.
- [119] Wu, W., Mohamed, A. and Whitacre, J.F. Microwave Synthesized NaTi₂(PO₄)₃ Anode Materials For Rechargeable Aqueous Electrolyte Sodium-Ion Battery. *Meeting Abstracts*, 2012, **MA2012-02**(15), 1859.
- [120] Wu, X., Cao, Y., Ai, X., Qian, J. and Yang, H. A Low-Cost and Environmentally Benign Aqueous Rechargeable Sodium-ion Battery Based on NaTi₂(PO₄)₃ - Na₂NiFe(CN)₆ Intercalation Chemistry. *Electrochemistry Communications*, 2013(0).
- [121] Senguttuvan, P., Rousse, G.I., Seznec, V., Tarascon, J.-M. and Palacin, M.R. Na₂Ti₃O₇: Lowest Voltage Ever Reported Oxide Insertion Electrode for Sodium Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 2011, **23**(18), 4109-4111.
- [122] Pan, H., Lu, X., Yu, X., Hu, Y.-S., Li, H., Yang, X.-Q. and Chen, L. Sodium Storage and Transport Properties in Layered Na₂Ti₃O₇ for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 2013, n/a-n/a.
- [123] Nakayama, H., Nose, M., Nobuhara, K., Nakanishi, S. and Iba, H. Electrochemical Properties of Titanium-Based Anode Materials for Rechargeable Na Ion Battery. *Meeting Abstracts*, 2012, **15**, 1855.
- [124] Trinh, N.D., Crosnier, O., Schougaard, S. and Brousse, T. Synthesis, Characterizations and Electrochemical Studies of Na₂Ti₆O₁₃ for Sodium Ion Batteries. *Meeting Abstracts*, 2012, **15**, 1851.
- [125] Senguttuvan, P., Rousse, G., Vezin, H., Tarascon, J.M. and Palacín, M.R. Titanium(III) Sulfate as New Negative Electrode for Sodium-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 2013.
- [126] Alcántara, R., Jaraba, M., Lavela, P. and Tirado, J.L. NiCo₂O₄ Spinel: First Report on a Transition Metal Oxide for the Negative Electrode of Sodium-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 2002, **14**(7), 2847-2848.

- [127] Thissen, A., Ensling, D., Fernandez Madrigal, F.J., Jaegermann, W., Alcantara, R., Lavela, P. and Tirado, J.L. Photoelectron Spectroscopic Study of the Reaction of Li and Na with NiCo_2O_4 . *Chemistry of Materials*, 2005, **17**(20), 5202-5208.
- [128] Sun, Q., Ren, Q.-Q., Li, H. and Fu, Z.-W. High capacity Sb_2O_4 thin film electrodes for rechargeable sodium battery. *Electrochemistry Communications*, 2011, **13**(12), 1462-1464.
- [129] Kim, T.B., Choi, J.W., Ryu, H.S., Cho, G.B., Kim, K.W., Ahn, J.H., Cho, K.K. and Ahn, H.J. Electrochemical properties of sodium/pyrite battery at room temperature. *Journal of Power Sources*, 2007, **174**(2), 1275-1278.
- [130] Kim, J.-S., Cho, G.-B., Kim, K.-W., Ahn, J.-H., Wang, G. and Ahn, H.-J. The addition of iron to Ni_3S_2 electrode for sodium secondary battery. *Current Applied Physics*, 2011, **11**(1), S215-S218.
- [131] Liu, X., Kang, S., Kim, J., Ahn, H., Lim, S. and Ahn, I. A study of Ni_3S_2 synthesized by mechanical alloying for Na/ Ni_3S_2 cell. *Rare Metals*, **30**(1), 5-10.
- [132] Kim, J.-S., Ahn, H.-J., Ryu, H.-S., Kim, D.-J., Cho, G.-B., Kim, K.-W., Nam, T.-H. and Ahn, J.H. The discharge properties of Na/ Ni_3S_2 cell at ambient temperature. *Journal of Power Sources*, 2008, **178**(2), 852-856.
- [133] Hariharan, S., Kuppan, S., Ramar, V. and Balaya, P. A Rationally Designed Dual Role Anode Material for Lithium-ion and Sodium-ion Batteries: Case Study of Eco-Friendly Fe_3O_4 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013.
- [134] Komaba, S., Mikumo, T., Yabuuchi, N., Ogata, A., Yoshida, H. and Yamada, Y. Electrochemical Insertion of Li and Na Ions into Nanocrystalline Fe_3O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for Rechargeable Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, **157**(1), A60-A65.
- [135] Li, X., Hasan, M.M., Hector, A.L. and Owen, J.R. Performance of nanocrystalline Ni_3N as a negative electrode for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(21), 6441-6445.
- [136] Hariharan, S., Saravanan, K. and Balaya, P. $\alpha\text{-MoO}_3$: A high performance anode material for sodium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2013, **31**(0), 5-9.
- [137] López, M.C., Lavela, P., Ortiz, G.F. and Tirado, J.L. Transition metal oxides thin films with improved reversibility as negative electrodes for sodium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2012(0).
- [138] Jow, T.R., Shacklette, L.W., Maxfield, M. and Vernick, D. The Role of Conductive Polymers in Alkali-Metal Secondary Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 1987, **134**(7), 1730-1733.
- [139] Chevrier, V.L. and Ceder, G. Challenges for Na-ion Negative Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, **158**(9), A1011-A1014.
- [140] Tran, T.T. and Obrovac, M.N. Alloy Negative Electrodes for High Energy Density Metal-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, **158**(12), A1411-A1416.
- [141] Qian, J., Chen, Y., Wu, L., Cao, Y., Ai, X. and Yang, H. High capacity Na-storage and superior cyclability of nanocomposite Sb/C anode for Na-ion batteries. *Chemical Communications*, 2012, **48**(56), 7070-7072.
- [142] Xiao, L., Cao, Y., Xiao, J., Wang, W., Kovarik, L., Nie, Z. and Liu, J. High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications. *Chemical Communications*, 2012, **48**(27), 3321-3323.
- [143] Baggetto, L., Ganesh, P., Sun, C.-N., Meisner, R.A., Zawodzinski, T. and Veith, G.M. Intrinsic thermodynamic and kinetic properties of Sb electrodes for Li-ion and Na-ion batteries: Experiment and Theory. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013.
- [144] Qian, J., Wu, X., Cao, Y., Ai, X. and Yang, H. High Capacity and Rate Capability of Amorphous Phosphorus for Sodium Ion Batteries. *Angewandte Chemie*, 2013, **125**(17), 4731-4734.

[145] Hong, S.Y., Kim, Y., Park, Y., Choi, A., Choi, N.-S. and Lee, K.T. Charge carriers in rechargeable batteries: Na ions vs. Li ions. *Energy & Environmental Science*, **6**(7), 2067-2081.

Chapitre 2

L'étain, matériau potentiel d'anode pour les batteries sodium-ion

Nous avons vu dans le chapitre 1 des rappels généraux sur les accumulateurs secondaires et les batteries lithium-ion, les limites de ces batteries devenues incontournables et les principaux composants de la batterie sodium-ion. Parmi ces composants, nous avons focalisé sur les différents matériaux potentiels d'électrode négative classés par type de mécanisme de réaction avec le sodium. Ce chapitre a deux objectifs principaux : dévoiler une partie du travail de thèse concernant l'étain et introduire quelques méthodes et moyens expérimentaux qui ont été utilisés durant ce travail de thèse.

I) L'étain : un matériau d'alliage prometteur

Dans cette partie, la logique exploratoire qui a été suivie afin de trouver un matériau d'alliage avec le sodium ayant de bonnes caractéristiques électrochimiques va tout d'abord être exposée, puis, des rappels bibliographiques sur l'étain seront présentés.

1) Les alliages possibles: capacité et expansion volumique

La première étape réalisée au cours de la thèse a été d'observer un à un les éléments du tableau de Mendeleïev ainsi que les alliages binaires des différents éléments avec le sodium afin de sélectionner ceux qui semblaient être les plus intéressants. Les sources pour l'observation de ces diagrammes binaires étaient le Moffatt's Handbook of binary phase diagram^[1] et l'ASM Handbook : Binary Alloy Phase Diagrams^[2]. Il a tout d'abord été décidé de procéder par élimination comme il est possible de l'observer sur la Figure 26. En marron, les gaz nobles et le sodium ont tout d'abord été éliminés. Les éléments ne présentant pas de composés définis avec le sodium à température ambiante sont représentés en rouge. En turquoise, les éléments se présentant sous forme gazeuse à température ambiante. Les matériaux très dangereux pour la santé (poisons ou éléments radioactifs) ont été surlignés en violet et les matériaux pour lesquels aucune donnée concernant des alliages binaires n'était disponible au commencement de ma thèse sont surlignés en orange. Certains choix sont discutables mais la réalisation de ce travail a permis de dégager un nombre restreint d'éléments intéressants en vue de leur utilisation en tant que matériaux d'électrode négative pour batterie sodium-ion.

TABLEAU DE CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS CHIMIQUES																	
1	2															3	4
H Hydrogène																	He Hélium
3	4															5	6
Li Lithium	Be Béryllium															B Bore	C Carbone
9	10															7	8
Na Sodium	Mg Magnésium															N Azote	O Oxygène
11	12															9	10
Al Aluminium																F Fluor	Ne Néon
13	14	15	16	17	18											19	20
Si Silicium	P Phosphore	S Soufre	Cl Chlore	Ar Argon												K Potassium	Ca Calcium
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K Potassium	Ca Calcium	Sc Scandium	Ti Titane	V Vanadium	Cr Chrome	Mn Manganèse	Fe Fer	Co Cobalt	Ni Nickel	Cu Cuivre	Zn Zinc	Ga Gallium	Ge Germanium	As Arsenic	Se Sélénium	Br Brome	Kr Krypton
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb Rubidium	Sr Strontium	Y Yttrium	Zr Zirconium	Nb Niobium	Mo Molybdène	Tc Technétium	Ru Ruthénium	Rh Rhodium	Pd Palladium	Ag Argent	Cd Cadmium	In Indium	Sn Étain	Sb Antimoine	Te Tellure	I Iode	Xe Xénon
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs Césium	Ba Baryum		Hf Hafnium	Ta Tantale	W Tungstène	Re Rhenium	Os Osmium	Ir Iridium	Pt Platine	Au Or	Hg Mercure	Tl Thallium	Pb Plomb	Bi Bismuth	Po Polonium	At Astatin	Rn Radon

Figure 26 : Sélection des éléments potentiels d'alliage pour électrode négative de batterie sodium-ion. En blanc, sont représentés les éléments potentiellement intéressants.

Un grand nombre d'éléments est encore disponible à ce stade de la réflexion. Afin d'observer les potentialités de ces matériaux, et en supposant que l'alliage avec la quantité maximum de sodium ayant réagi puisse être obtenu électrochimiquement, les capacités spécifiques et volumiques de ces différents matériaux ont été calculées. Afin d'être plus complet et connaissant les points faibles des matériaux d'alliage dans les batteries lithium-ion, l'expansion volumique de ces matériaux a aussi été calculée. Cette expansion volumique, comme il a été rappelé durant la première partie, est l'inconvénient majeur de ces matériaux d'alliage puisqu'elle est à l'origine de la mauvaise tenue mécanique du matériau durant le cyclage. Cette mauvaise tenue mécanique entraîne une mauvaise conduction électronique au sein de l'électrode (via une isolation spatiale de certaines zones) et une diminution drastique de la capacité en cyclage. Les expansions volumiques ont été calculées sur la base des données cristallographiques disponibles pour chaque composé. Pour cela, il a été utilisé les logiciels Findit (Inorganic Crystal Structure Database-ICSD)^[3] et Diamonds^[4]. Afin de calculer l'expansion volumique théorique de ces composés, qui correspond au ratio du volume de la phase présentant le plus de sodium par rapport au volume de la phase de l'élément pur, deux méthodes de calculs ont été utilisées. La première consiste, lorsque la densité de l'alliage est disponible, à calculer le changement de masse induit par la réaction avec le sodium, puis à en déduire le volume en utilisant la masse volumique du matériau. La seconde consiste, connaissant le volume de l'unité formulaire et le nombre d'atomes compris dans cette maille, à remonter jusqu'au volume du matériau connaissant sa structure. Pour certains matériaux les données permettant de calculer cette expansion volumique n'étaient pas

disponibles. Le graphique représentant les capacités et l'expansion volumique en fonction de l'élément est représenté Figure 27.

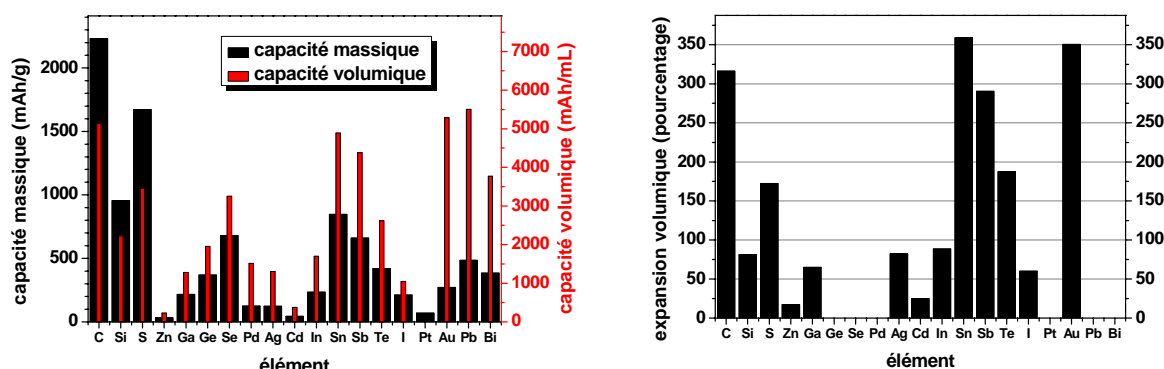


Figure 27 : Capacités spécifiques et volumiques théoriques de différents matériaux d'alliage pour batterie sodium-ion (à gauche). À droite est représentée l'expansion volumique associée à ces capacités. Certaines données sont manquantes car les publications concernant les caractéristiques structurales de l'alliage contenant le plus de sodium ne sont pas disponibles en anglais ou en français.

Notons que la très bonne capacité du carbone se base sur le composé C_2Na_2 qui n'a jamais été obtenu électrochimiquement. En considérant la composition NaC_{64} , l'intercalation la plus haute qui a été observée avec du graphite, cette capacité théorique a une valeur de seulement 34 mAh/g.

Un matériau d'alliage prometteur en tant qu'électrode de batterie sodium-ion doit présenter une capacité élevée et, préférentiellement, avoir une faible expansion volumique. Le ratio de ces deux valeurs doit donc être maximum. Ce ratio a été représenté également et permet d'observer directement les matériaux les plus intéressants pour une application en batterie (Figure 28). Ce ratio est indicatif, il a été réalisé sans préjuger de l'importance relative de chaque paramètre et donc en laissant une puissance de 1 pour les deux paramètres du rapport. Il est par conséquent très important de se référer également à la Figure 27 pour évaluer la potentialité de chaque élément, d'autant plus que certaines données sont manquantes concernant l'expansion volumique des alliages.

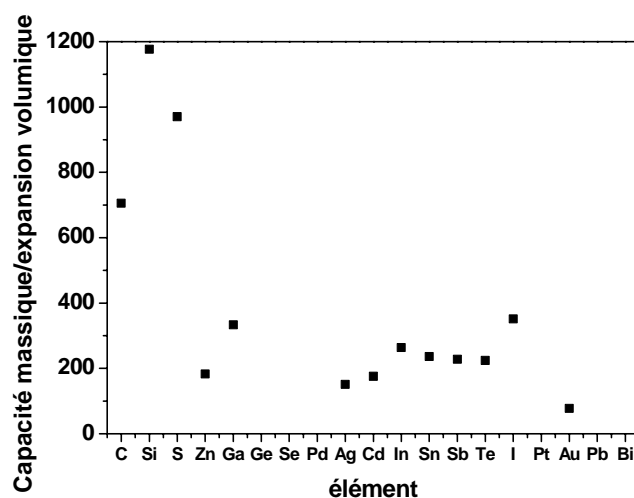


Figure 28 :Ratio de la capacité massique sur l'expansion volumique. Certaines données sont manquantes car les publications concernant les caractéristiques structurales de l'alliage contenant le plus de sodium ne sont pas disponibles en anglais ou en français.

Ignorant le carbone, qui a beaucoup été testé et qui ne montre pas d'alliage (il s'agit d'intercalation), les matériaux semblant les plus intéressants sont le silicium et le soufre, suivis par le plomb et l'étain. L'antimoine, le sélénium et le germanium sont laissés de côté à cause de leur trop faible disponibilité dans la croûte terrestre.

Comme il a été montré dans le premier chapitre, le plomb avait déjà été étudié en 1987. Il ne reste donc plus que l'étain, le soufre et le silicium. Le soufre est utilisé dans les batteries sodium-soufre qui ne fonctionnent pas à température ambiante. L'étude de cet élément à travers les matériaux chalcogénures sera exposée dans les chapitres suivants.

Du silicium et de l'étain, le premier semble être le plus intéressant. L'activité expérimentale, durant les premiers mois de la thèse, s'axe donc logiquement autour de cet élément. Les travaux sont réalisés en collaboration avec Julien Danet, alors en fin de thèse sur le silicium dans les batteries lithium-ion^[5]. La forte valeur de capacité du silicium correspond à l'alliage NaSi qui n'est obtenu que dans des conditions particulières (sous vide à 375°C)^[6]. On trouve également dans la littérature des clathrates de silicium correspondant à Na₈Si₄₆ ou Na₂₃Si₁₃₆. et qui sont obtenus par décomposition des NaSi^[7]. De nombreux tests sur des poudres de silicium de taille micrométriques puis nanométriques dans une encre contenant également du carbone ont été effectués et n'ont donné aucun résultat. Il y a une forte surtension lors de la réaction du sodium avec le silicium. Cette surtension apparaît durant la première sodiation car le silicium est cristallin. Il est alors possible d'imaginer qu'en cas d'utilisation du silicium amorphe, la réaction avec le sodium serait facilitée. Cela a été testé

également mais aucune réaction du sodium n'a été observée. Devant l'absence de résultats encourageants autour de la formation d'alliages de silicium et de sodium, les expériences concernant le silicium ont été abandonnées. Quelques exemples d'essais non concluants qui ont été réalisés en utilisant du silicium sous forme nanométrique sont présentés en annexe 1.

En se référant aux Figure 27 et Figure 28 et en tenant compte du fait qu'aucune réactivité entre le sodium et le silicium n'a été observée, un des candidats les plus prometteurs en tant que matériau d'électrode négative pour batterie sodium-ion, dans le cadre d'un alliage binaire, est l'étain métallique. Le travail de thèse réalisé a donc concerné en partie l'étain et les résultats qui ont été obtenus sont présentés dans ce chapitre. Outre sa bonne capacité théorique, ce matériau a fait l'objet de nombreuses études dans les batteries lithium-ion^[8, 9] et cette expérience représente un atout certain. L'étain présente, de plus, une faible toxicité lorsqu'il est sous forme métallique et a un prix modéré (15 €/kg^[11]).

2) L'étain en tant que négative dans les batteries lithium-ion

a) Tenue en cyclage de l'étain métallique

Avant d'aborder l'étain dans les batteries sodium-ion, revenons dans cette partie sur les études autour de l'étain pour les batteries lithium-ion.

Ce matériau, dans le diagramme binaire avec le lithium, présente 7 phases disponibles qui sont : Li_2Sn_5 , LiSn , Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 et $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, conduisant à une capacité de près de 993 mAh/g^[12]. Ces structures ont été étudiées il y a presque 40 ans^[12-14]. La courbe de décharge de l'étain est présentée Figure 29.

Electrochimiquement, on observe sur la Figure 29 que les réactions d'alliage se déroulent toutes sous 0,7 V. Les trois premiers paliers conduisant à Li_7Sn_3 sont distincts. Les réactions suivantes se déroulent en dessous de 0,5 V vs Li^+/Li^0 et ne montrent pas de paliers. Sur couche mince, une légère irréversibilité due à la formation de la SEI a été observée entre 1 et 1,4 V versus Li^+/Li^0 à partir du second cycle^[16]. Une augmentation du volume de plus de 350 % est observée entre Sn et $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ ^[17, 18]. La stabilité en cyclage est très faible, principalement à cause des effets d'expansion volumique déjà évoqués. Ainsi, elle s'effondre au bout de quelques cycles. De nombreuses solutions à ce problème ont été envisagées. Ces

solutions ont été résumées par de nombreux auteurs^[18-22]. Certaines d'entre elles sont développées dans la partie suivante.

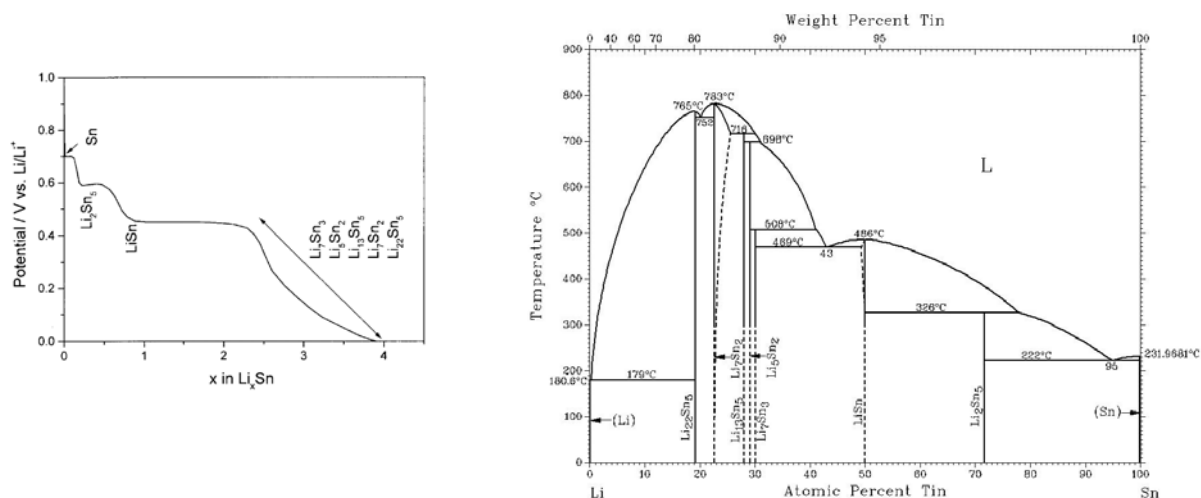


Figure 29 : A gauche, courbe électrochimique représentant la première réaction d'une électrode d'étain dans une demi-batterie avec du lithium en contre-électrode et un électrolyte 1M LiClO₄/PC^[15]. A droite, le diagramme de phase Li-Sn.

b) L'utilisation d'une matrice

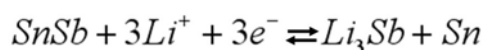
Une des stratégies est l'utilisation de particules d'alliage dans une matrice. Alors, la matrice joue le rôle d'absorbeur de l'expansion volumique. L'intégrité mécanique de l'électrode ainsi que les contacts électriques peuvent être maintenus. La matrice évite également l'aggrégation des particules actives durant le cyclage. La matrice peut elle-même être inactive comme dans le cas d'utilisation d'une tin-based composite anode (TCO) ou de SnO₂^[23, 24], ou réagir également avec le lithium comme dans le cas de SnSb^[25] par exemple. De manière générale, le fait d'utiliser une matrice passive permet de gagner en cyclabilité mais entraîne des pertes en capacité (poids mort).

Le matériau qui a été le plus étudié dans cette optique est SnO₂^[23, 26]. L'étain montre alors une capacité irréversible très forte lors du premier cycle. Cette irréversibilité est due à la réaction de l'oxygène présent avec le lithium, entraînant la création d'une matrice de Li₂O, dans laquelle se trouve l'étain. Celui-ci se retrouve sous la forme de nanoparticules. Il s'agit d'une réaction de conversion. L'étain réagit ensuite avec le lithium jusqu'à l'obtention de Li₁₇Sn₄. Lors de la charge suivante, une réversibilité est observée jusqu'à la reformation de

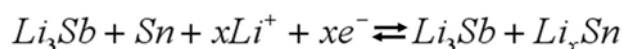
l'élément étain. Un des principaux désavantages de la matrice obtenue, en dehors de l'irréversibilité du premier cycle, est que celle-ci est très peu conductrice électronique.

L'utilisation de SnO et de matériaux composites d'étain sont des stratégies efficaces de diminution de l'irréversibilité du premier cycle. Afin de faire disparaître complètement cette irréversibilité, il faudrait utiliser de l'étain ne présentant aucune trace d'oxygène (mais cela correspondrait à une disparition totale de la matrice).

Pour ce qui est des matrices actives, il est important de citer les intermétalliques qui permettent d'obtenir de l'étain nanométrique dans une matrice métallique. SnSb est l'alliage le plus utilisé mais précisons que, dans la plupart des cas, c'est la réaction avec l'antimoine qui est privilégiée.



En effet, cette réaction se déroule à plus haut potentiel que celui des alliages LiSn (0,82 V par rapport à Li^+/Li^0). Elle se déroule donc en premier durant la décharge. En fonction du potentiel de coupure, l'étain nanométrique et métallique réagit alors pour former les alliages avec l'étain qui ont déjà été cités au début de cette partie.



En utilisant l'alliage $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, Besenhard *et al.* ont réussi à atteindre 100 cycles à 360 mAh/g^[25].

Afin de garder l'étain comme matériau actif, d'autres alliages contenant des métaux inactifs avec le lithium, comme le fer ou le nickel, ont été étudiés^[9, 27]. L'avantage de ce type d'alliage est l'obtention, après la première décharge, d'une matrice conductrice. De plus, il n'y a pas d'irréversibilité lors du premier cycle puisque le métal est inactif avec le lithium. L'inconvénient de ces matériaux, outre l'ajout d'une masse électrochimiquement inactive importante dans l'électrode, réside dans le fait que le fer, par exemple, a tendance à s'agglomérer en surface des clusters d'étain limitant ainsi la capacité sur les cycles suivants.

Enfin des matrices de carbone sont également utilisées mais, bien que montrant des premiers cycles avec des capacités supérieures à celles du graphite, la tenue en cyclage de la plupart de ces électrodes tombe de 600 mAh/g à 400 mAh/g en une vingtaine de cycles. L'utilisation d'un faible courant de cyclage permet, pour certaines de ces matrices carbonnées, généralement associées à de la nanostructuration et/ou en utilisant du dioxyde d'étain, d'éviter la réaggrégation et donc d'obtenir une meilleure tenue en cyclage^[28, 29].

Notons que, dans le cas d'utilisation de matrices, la taille des particules a un impact considérable. Cela est attribué au fait que la diminution de la taille des particules permet une accommodation d'une plus large contrainte sans dislocation de la particule^[25].

c) la nanostructuration

Ce dernier paragraphe nous conduit à une deuxième piste qui est la nanostructuration du matériau par le biais de nanoparticules, de couches minces ou de nanostructures (telles que des nanofils). Utiliser la nanostructuration présente plusieurs avantages. Tout d'abord, les contraintes mécaniques sont diminuées, car le matériau est de plus petite taille. Ensuite, l'utilisation de ces structures implique plus de volume vide dans l'électrode. Les variations de volume se déroulent alors dans cet espace, ce qui permet d'accommoder celles-ci, tout en évitant les contacts entre les particules. Enfin, les dimensions nanométriques de l'électrode, voire du collecteur de courant, permettent aux électrons et à la diffusion des ions lithium d'être plus rapides, conduisant à une amélioration de la cinétique électrochimique^[30]. Par contre, en cas de présence d'une couche de d'oxyde à la surface de l'étain, la réduction de la taille des particules d'étain correspond à une augmentation de la surface accessible. Cela entraîne une augmentation de la quantité d'oxygène à réduire et donc de l'irréversibilité lors de la première décharge.

De nombreux exemples de nanostructuration de l'étain ou de l'une de ces formes sont disponibles. Dans une publication de l'équipe de Choi, on observe que la diminution de la taille des particules a permis d'obtenir près de 200 mAh/g pendant 60 cycles^[31]. La Figure 30 démontre clairement l'influence de la taille des particules d'étain sur la tenue en cyclage.

Yang *et al.* ont montré, dans le cadre d'une étude similaire sur des poudres d'étain, que le fait de passer d'une taille de particule de 3 μm à 300 nm permet d'augmenter la stabilité de 3 à 70 cycles^[32]. Dans le cas des nanoparticules, des études de dilatométrie de l'expansion de l'étain en fonction du cycle ont été effectuées et il a été montré que l'augmentation drastique de volume se déroule quasi uniquement durant la première décharge, les charges et décharges suivantes n'ayant que des effets mineurs^[33].

L'étain a également été déposé en couche mince, principalement dans un alliage avec d'autres métaux. Les techniques de dépôt utilisées sont alors la pulvérisation magnétron ou la

Physical Vapor Deposition (PVD). La composition des films et la qualité de l'adhérence de l'étain au substrat ont alors un impact lourd sur les performances en cyclage^[34, 35].

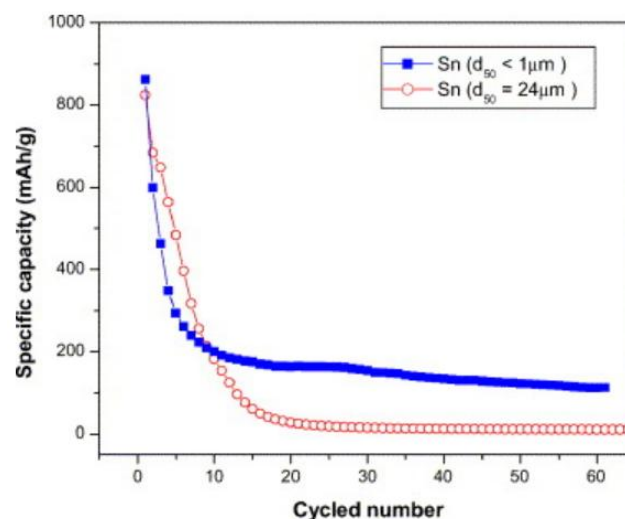


Figure 30 : Capacité en fonction du nombre de cycle pour une batterie Sn/Li avec des particules d'étain de taille nanométrique ou micrométrique à 0.2 mA/cm^2 ^[31].

Kim *et al.* ont observé le comportement de dioxyde d'étain mésoporeux et sous la forme de nanofils^[36]. Ils ont montré que le dioxyde d'étain mésoporeux montre une meilleure capacité que les nanofils. Ils lient cette différence au fait que la surface spécifique de l'étain mésoporeux est deux fois plus importante que celle des nanofils (773mAh/g au bout de 50 cycles contre 220 mAh/g à 100 mA/g). Par contre, cette surface spécifique plus importante entraîne également une capacité irréversible lors du premier cycle plus importante^[36].

Bazin *et al.*, en 2009, ont réalisé des nanopiliers de cuivre recouverts d'étain^[30]. Une image obtenue au Microscope Electronique en Transmission est représentée sur la Figure 31. Les performances obtenues comparées à une électrode plane dans les mêmes conditions, en capacité et surtout en tenue en cyclage, sont bonnes puisque l'on obtient une valeur de $0,02 \text{ mAh/cm}^2$ sur plus de 500 cycles. L'inconvénient de ce genre de système est le coût et la complexité de la fabrication. Les applications visées correspondent donc plutôt à des systèmes spécifiques de petite taille (par exemple des microbatteries) ; cela est cohérent avec le fait que les capacités sont données en fonction du volume.

Enfin, citons les travaux de l'équipe de Huang, réalisés fin 2010, sur l'observation *in situ* de nanofils de dioxyde d'étain durant la lithiation à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET)^[37]. Outre la mise au point d'un dispositif original, qui pourra être mis

en œuvre pour d'autres matériaux également, cette étude a permis de mieux comprendre le mécanisme de propagation du lithium le long du nanofil. En amont de la lithiation progressive le long du nanofil cristallisé, celui-ci présente de nombreuses dislocations qui sont absorbées par le front de réaction et le matériau s'amorphise. Le passage de ce front entraînant une expansion volumique, le nanofil se déforme à l'arrière de ce front, allant jusqu'à vriller.

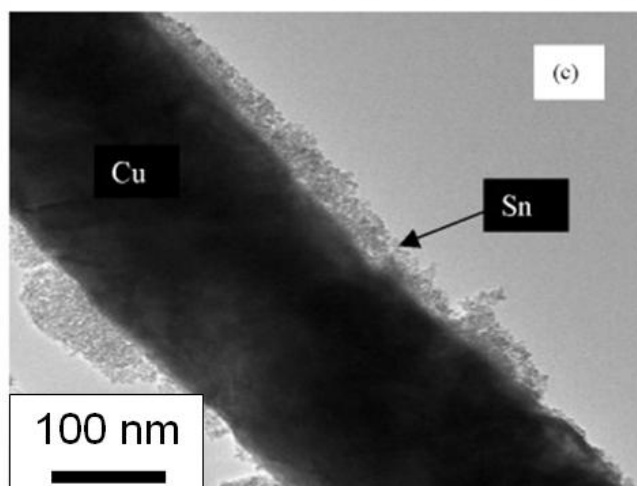


Figure 31 : Cliché MET d'un nanopilier de cuivre recouvert d'étain^[30]. L'icône-échelle indiquant 100 nm a été ajoutée à l'image originale.

D'autres stratégies, ayant pour but d'éviter la diminution de la capacité durant le cyclage ont été développées. Parmi celles-ci, on peut citer l'utilisation d'une fenêtre de potentiel limitée (operating voltage control). L'idée de cette technique d'optimisation de la tenue en cyclage est de bloquer en haut et en bas potentiel réduisant ainsi l'agrégation des particules d'étain et limitant les variations de volume^[23, 25].

II) Dépôt électrochimique d'étain

La technique de dépôt dont il va être question dans cette partie est celle qui a été utilisée afin de réaliser des électrodes d'étain utilisables en batterie sodium-ion. L'étamage ou dépôt électrochimique d'étain a été choisi car il permet, en fonction des conditions appliquées, d'obtenir des dépôts de morphologies différentes, dont certaines sont composées de dendrites de dimensions nanométriques. Dans un premier temps, l'utilisation de cette technique de dépôt électrochimique sera justifiée et les différents bains envisageables seront

présentés. Dans un second temps, le choix de l'électrolyte utilisé dans ce travail sera présenté et le choix des paramètres électrochimiques de dépôts seront expliqués. Enfin, les résultats obtenus en utilisant différentes techniques de caractérisation sur deux types d'électrodes d'étain de morphologie différente seront présentés.

1) Dépôts électrochimiques d'étain dans la littérature et dans l'industrie

Afin d'obtenir des résultats reproductibles et se rapprocher des conditions idéales d'utilisation en batterie de l'étain métallique, il a été décidé d'utiliser le matériau sous la forme d'une couche mince déposée sur un substrat métallique (cuivre). Pour cela, différentes techniques telles que l'immersion dans l'étain en fusion ou la Physical Vapor Deposition (PVD) sont disponibles. La technique de dépôt qui a été sélectionnée dans le cadre de cette étude est le dépôt électrochimique, autrement appelé étamage électrochimique dans le cas d'un dépôt d'étain, car cette technique présente l'avantage d'être fiable, reproductible, peu coûteuse et rapide d'utilisation.

L'électrodépôt d'étain est étudié depuis plus de 150 ans. Il a été extrêmement développé car il sert de revêtement protecteur pour de nombreux matériaux de la vie quotidienne (ustensiles de cuisine). Ainsi, la vitesse et la qualité du dépôt ont été optimisées. Il existe deux principaux types de bains pour l'électrodépôt de l'étain. Ils sont brièvement décrits ci-dessous^[38].

Dans les bains stanniques, l'ion étain prend le degré d'oxydation 4. Ils sont de type alcalins (basiques) à base de stannates de sodium ou de potassium et comportent également un hydroxyde d'alcalin. Ces solutions ne sont pas corrosives et ne nécessitent pas d'autres additifs. Le courant maximum de dépôt est bas et les solutions sont souvent chauffées à 65°C ou au-delà afin d'éviter que l'étain ne précipite dans la solution entraînant la passivation de l'anode. Une dissolution de l'anode d'étain est nécessaire afin d'éviter l'apparition d'ions bivalents dans le bain. Les bains alcalins ont un fort pouvoir de pénétration dans les porosités.

Dans les bains stanneux, l'ion Sn^{2+} est utilisé. Il s'agit de bains acides avec des complexes sulfuriques ou fluoroboriques. Il est important de ne pas laisser apparaître d'ions stanniques dans les bains stanneux car la présence des deux types d'ions simultanément

diminue l'efficacité du bain. Afin d'éviter cela, des antioxydants sont utilisés. Notons également que le degré d'oxydation 2 de l'étain implique l'utilisation de deux fois moins d'énergie que dans le cas des bains stanniques pour réduire complètement l'étain. Les bains fluoroboriques ont l'avantage de permettre d'atteindre de très fortes vitesses de dépôt.

Aujourd'hui les bains d'acide sulfurique sont les plus utilisés à cause du coût moindre en énergie nécessaire pour déposer des ions stanneux par rapport aux ions stanniques.

2) Des dépôts électrochimiques simples et peu coûteux : une solution à base de chlorure d'étain

La solution qui a été utilisée afin de réaliser des dépôts d'étain durant l'élaboration de ce travail est un bain stanneux à base de chlorure d'étain.

Le principal inconvénient des solutions acides pour dépôt d'étain est que leur composition est souvent complexe. Ainsi, beaucoup d'additifs tels que la gélatine, l'acide cresylique ou l'acide cresol-sulfonique sont utilisés afin d'améliorer la morphologie du dépôt et l'adhésion. Cela représente un surcoût important et une plus grande difficulté de compréhension du mécanisme de dépôt donc d'optimisation de celui-ci.

L'essentiel des caractéristiques de dépôt d'étain utilisées dans ce travail provient de la publication de He *et al.*^[39]. Les principales différences entre les dépôts présentés dans cette publication et ceux utilisés ici proviennent de la différence de substrat (cuivre au lieu de l'argent) et des caractéristiques électrochimiques du dépôt.

La solution de chlorure d'étain dans l'eau utilisée ne fait apparaître qu'un seul additif. Il s'agit du citrate de tri-ammonium. Le dépôt peut être réalisé sans additif, la solution présentant alors une couleur blanchâtre. Le dépôt est dans ce cas spongieux et la cathode n'est pas entièrement recouverte d'étain. Cela est dû au fait que l'étain bivalent s'oxyde en élément tétravalent qui s'hydrolyse ensuite, entraînant une précipitation de l'étain qui trouble la solution. L'additif a pour rôle d'empêcher cette oxydation des ions stanneux. En effet, dans la solution, les trois ions ammonium et le groupe hydroxyde peuvent se dissocier du groupe citrate (en fonction du pH) et s'hydrolyser. Le groupe citrate restant peut donc présenter jusqu'à 4 charges négatives. Ces charges négatives, ainsi que l'ammoniac issu de l'hydrolyse vont pouvoir se complexer avec les ions stanneux évitant ainsi la précipitation de l'étain.

Cette solution ne fait pas apparaître de dépôts uniformes ce qui correspond au but recherché qui est plutôt d'obtenir une structure non-homogène voire des nanostructures, afin d'obtenir une plus grande surface de réaction avec les ions sodium.

Les premiers tests à grande échelle n'ont pas été très concluants. Il a fallu passer à un système de l'échelle du cm^2 , celui-ci correspondant mieux aux besoins. Une cellule électrochimique a alors été imaginée et conçue à l'aide de Fanch Guillou, ingénieur d'étude à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. Cette cellule est représentée Figure 32. La feuille de cuivre, électrode de travail préalablement désoxydée à l'acide nitrique, est glissée entre les deux blocs qui sont serrés l'un contre l'autre à l'aide des vis. Le joint torique permet d'éviter les fuites lorsque la solution qui a été présentée est versée dans la cuve prévue à cette effet et dont le fond est la languette de cuivre. Le bouchon est ensuite rajouté et une électrode de référence au calomel saturé est insérée. La contre électrode torsadée en platine, enfin, s'enroule autour de l'électrode de référence jusqu'à se trouver à quelques millimètres de l'électrode de travail.

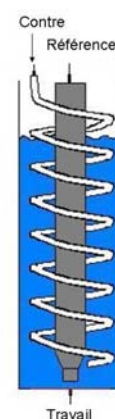
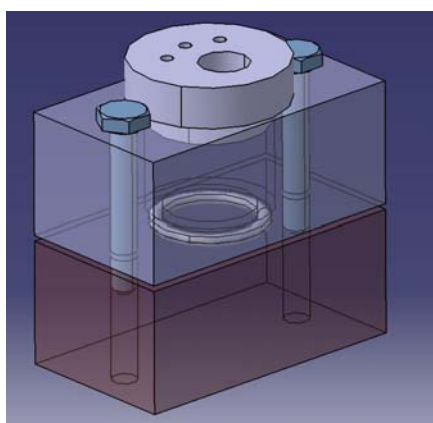


Figure 32 : schémas de la cellule de dépôt d'étain en Teflon (à gauche) et profil de la disposition des électrodes (à droite). Les dimensions ($l \times L \times h$) de la cellule de dépôt sont $3.5 \times 1.7 \times 3 \text{ cm}$.

La masse d'étain déposée dépend du mode de dépôt et du temps de dépôt. Les électrodes sont ensuite découpées à l'emporte-pièce afin d'obtenir un rond de cuivre d'un diamètre de 12 mm comprenant tout l'étain qui a été déposé afin d'être utilisées dans les systèmes Swagelok® qui sont décrits dans la deuxième partie de ce chapitre.

Afin de réaliser des nanostructures, il faut tout d'abord savoir si l'étain forme ou non un alliage avec le cuivre. Le diagramme de Pourbaix de l'étain (concentration proche de celle des solutions utilisées) ainsi que le diagramme binaire Cu-Sn sont représentés respectivement en Figure 33 et en Figure 34. Sans apporter de réponse définitive, ils ne permettent pas à eux

seuls de conclure concernant un éventuel alliage se formant entre le cuivre et l'étain lors des dépôts réalisés.

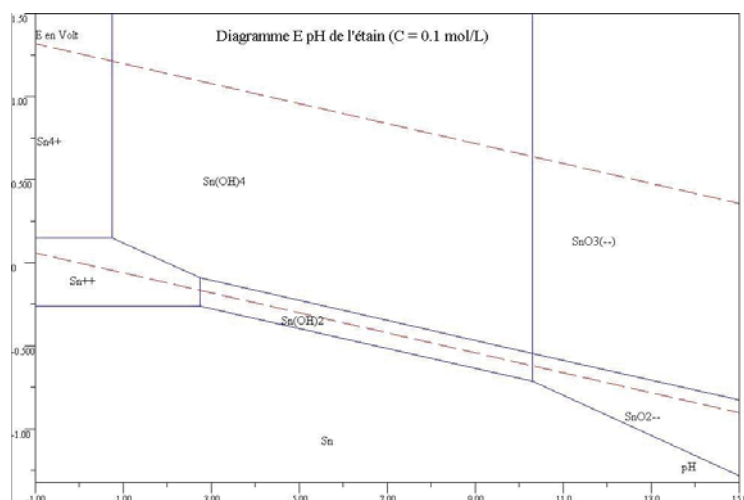


Figure 33 : Diagramme de Pourbaix de l'étain

Dans certaines publications^[20, 39], il est évoqué lors d'utilisation de solutions de dépôt quasi-équivalente, la formation à l'interface d'un composé intermédiaire Cu_6Sn_5 . Il n'a pas été démontré à l'interface des dépôts réalisés la formation d'un tel alliage. Cependant, étant donné la grande épaisseur des dépôts d'étain réalisés, de l'ordre du micromètre, l'épaisseur de cette interface potentielle et les caractérisations électriques permettent de négliger l'influence de cette couche en ce qui concerne les alliages étain-sodium. Le pH de la solution est de 5,8 et le dépôt s'effectue en mode galvanostatique avec un potentiel de -0,7 à -1,5 V environ pour l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (0,248 V au dessus de l'électrode normale à hydrogène). Nous sommes bien, pour ces valeurs, dans le domaine du diagramme de Pourbaix correspondant à la formation de l'étain. Il y a donc dépôt d'étain sur l'électrode de cuivre. La question qui se pose est celle de la réduction de l'eau. Celle-ci est en compétition avec le dépôt d'étain sur le cuivre puis d'étain sur l'étain lorsque le potentiel est élevé en valeur absolue. Cela peut avoir un impact fort sur la nature de la couche déposée.

Plusieurs types de dépôts ont été réalisés. Deux types de dépôts (pulsés et non pulsés) sont présentés ici. La courbe galvanostatique du dépôt non pulsé est représentée Figure 35. Il s'agit d'un dépôt galvanostatique de 10 minutes avec une intensité de 13 mA/cm^2 . La partie à -1,5 V correspond à une zone de compétition entre la réduction des ions H^+ et le dépôt de l'étain sur le cuivre puis sur l'étain. Dans la partie à -0,8 V, on a affaire à un dépôt d'étain uniquement.

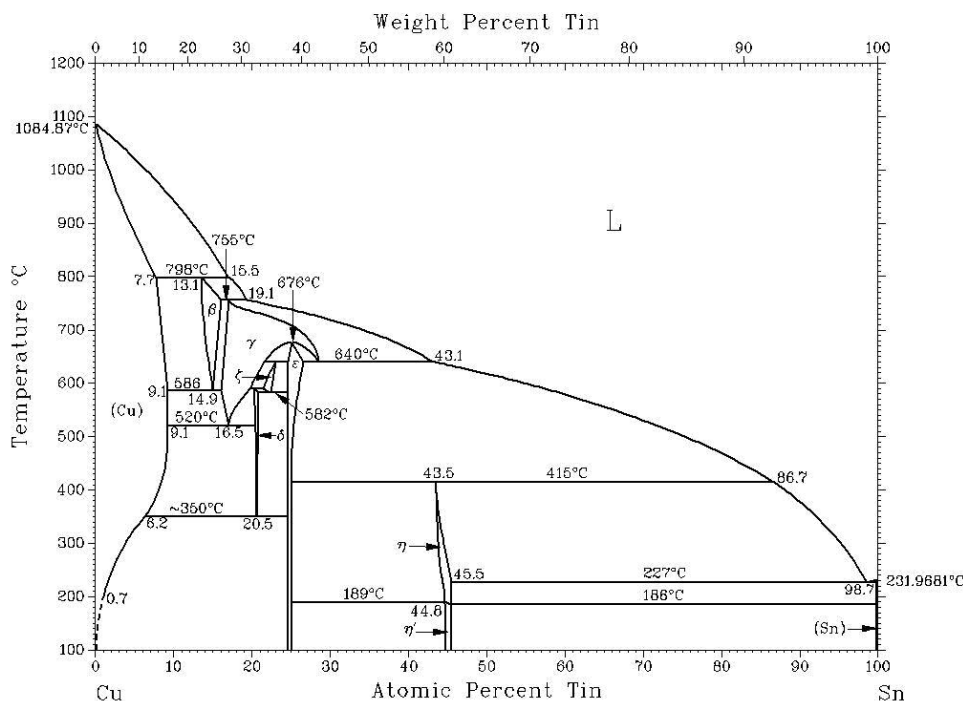


Figure 34 : Diagramme binaire Cu-Sn

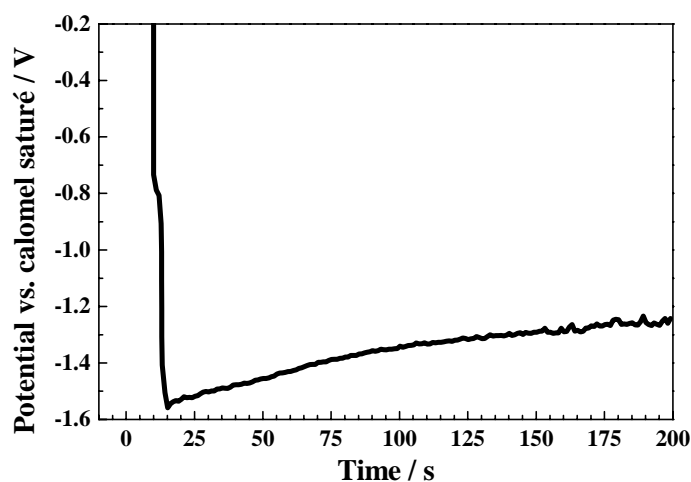


Figure 35 : Potentiel en fonction du temps lors d'un dépôt non pulsé d'étain

Ce type de dépôt continu présente, comme il sera observé ultérieurement, une couche à l'aspect dendritique. Afin d'obtenir également des couches avec un aspect dense, une méthode de dépôt pulsé est mise en œuvre. La méthode de dépôt pulsée permet de se débarrasser de l'inhomogénéité en surface et donc d'obtenir un dépôt plus dense. Pour mieux comprendre l'intérêt de ce type de dépôt dans le cas présenté ici, il s'agit de comprendre l'influence interconnectée de la couche de diffusion dans l'électrolyte, de la hauteur des

aspérités de la couche et des lignes de courants. Sans trop approfondir, le mécanisme de formation de la couche dendritique est similaire à celui développé dans le chapitre 1 et qui conduit à la création de dendrites lors de l'utilisation d'alcalin solide en contre-électrode d'une batterie. Les aspérités ressortent et par conséquent sont plus sensibles aux lignes de courant. Par conséquent, c'est au niveau de ces lignes privilégiées que le dépôt sera réalisé préférentiellement. L'objectif étant d'obtenir un dépôt dense, un courant pulsé de période courte caractérisé par une couche de diffusion pulsée d'épaisseur très inférieure au diamètre d'éventuelles aspérités permet de maintenir de bonnes conditions de dépôt^[41]. La Figure 36 représente le potentiel en fonction du temps lors d'un dépôt pulsé d'étain.

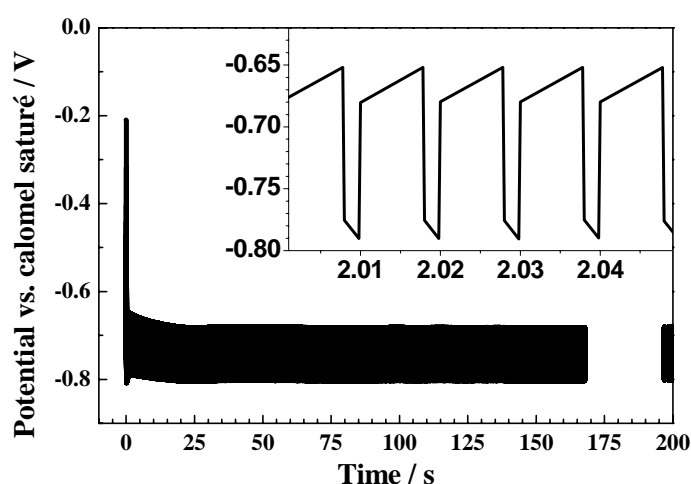


Figure 36 : Potentiel en fonction du temps lors d'un dépôt pulsé d'étain

Pour les tests en batteries il a été utilisé 4 types de dépôts différents. Ces dépôts sont effectués sur une feuille de cuivre à 99,8% et dont l'épaisseur est de 25 μm . Trois d'entre eux utilisent la technique non pulsée pour des temps de dépôt de 2, 5 et 10 minutes. Le dernier utilise la technique pulsée avec un temps de dépôt de 10 minutes. La caractérisation de ces électrodes est présentée dans la partie suivante.

3) Caractérisation de deux types de structuration de l'étain

Afin de caractériser les quatre électrodes d'étain obtenues, en fonction des conditions de dépôt électrochimique, plusieurs techniques ont été utilisées.

Les dépôts d'étain obtenus ont tout d'abord une allure différente comme il est possible de le voir sur la Figure 37. Ainsi, dans le cas d'un dépôt pulsé, l'électrode est dense et fine et

a une couleur gris clair. Dans le cas d'un dépôt non pulsé, les électrodes présentent une épaisseur plus importante (d'autant plus que la durée du dépôt est importante) et une couleur gris-noir. Elles sont moins uniformes, ce qui peut être synonyme d'une porosité importante.



Figure 37 : cliché des électrodes après dépôt d'étain. En haut : 2 min, 15 mA. A gauche : 5 min, 15 mA. En bas : 10 min 15 mA. A droite, dépôt pulsé de 10 min, (2ms à 15 mA, 8ms 0 mA).

On peut également voir sur la Figure 38 les diffractogrammes obtenus pour les différents échantillons. Quelque soit le mode de dépôt, les mêmes raies en diffraction des rayons X sont observées. Afin que les pics de faible intensité de l'étain puissent être visibles par rapport aux raies du cuivre, l'ordonnée des graphiques est logarithmique. Les diffractogrammes ont été comparés à la base de données. L'étain, dans ces configurations de dépôt adopte une structure de type β . Cela correspond à une maille quadratique (groupe d'espace 141) avec des paramètres de maille de $a = b = 5,819 \text{ \AA}$ et $c = 3,175 \text{ \AA}$.

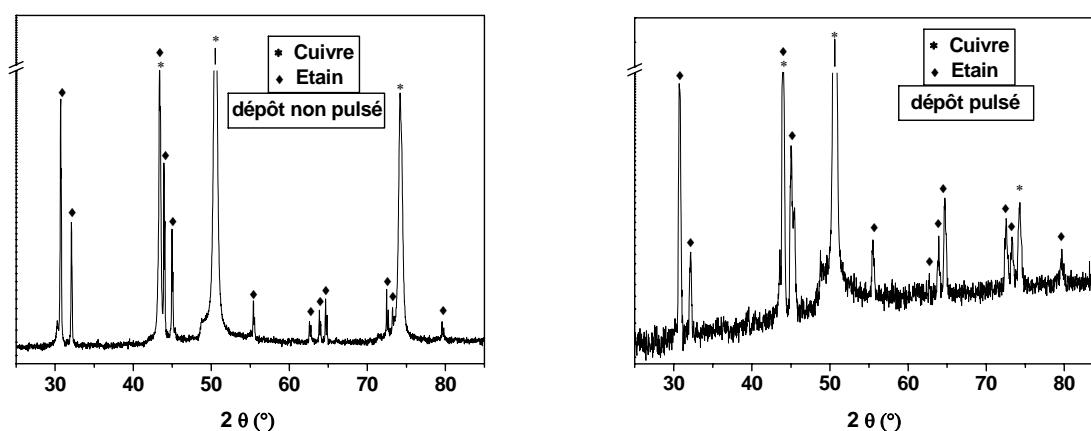


Figure 38 : Diffractogrammes réalisés sur des échantillons déposés par une méthode non pulsée (à gauche) et par une méthode pulsée (à droite).

La Figure 39 présente des clichés MEB de la surface. Ils montrent l'aspect des deux types d'électrodes. Sur les clichés du dépôt pulsé, il est observé une structure dense et homogène. Celle-ci se caractérise par la présence de blocs d'une taille de 1 à 2 μm de côté et dépassant légèrement de la surface. Ceux-ci sont eux-mêmes constitués d'« épines » de forme parallélipédiques dont la taille peut être évaluée à 100 nm environ. Les clichés des dépôts non pulsés font apparaître un aspect dendritique en trois dimensions avec des hauteurs de dendrites dépassant les 100 μm . Ces dendrites sont maintenues à la pastille de cuivre ne dépassant parfois pas les 10 μm . Ces observations confirment le fait que nous sommes en présence d'une électrode avec une structure poreuse et une croissance du dépôt non homogène.

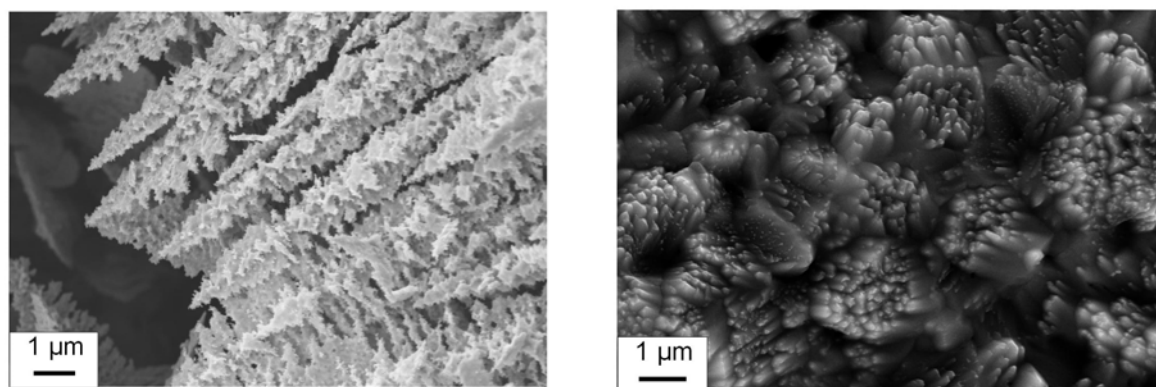


Figure 39 : Clichés MEB d'une électrode avec dépôt de type non pulsé (gauche) et de type pulsé (droite).

Les épaisseurs des dépôts ont également été mesurées à l'aide de clichés MEB. Quelques unes de ces épaisseurs peuvent être observées sur la Figure 40. Afin d'évaluer l'épaisseur déposée, il est nécessaire de couper l'échantillon. L'étain et le cuivre sont des métaux mous. Par conséquent, l'étain se répand sur le cuivre (et vice-versa) lorsque une paire de ciseaux ou un massicot est utilisé. La technique utilisée afin d'avoir accès à l'épaisseur de l'échantillon a donc été d'induire manuellement une déchirure au niveau du dépôt. L'incertitude autour des valeurs d'épaisseurs trouvées est importante. Les épaisseurs sont de l'ordre de grandeur du micron. Pour l'échantillon pulsé, il s'agit de 1 à 2 μm . Pour les échantillons non pulsés, les valeurs obtenues vont de 0,5 à 5 μm pour la base. Cela correspond à une vitesse de dépôt se situant entre 15 et 30 $\mu\text{m}/\text{h}$. Par contre, si l'on prend en compte les dendrites, l'épaisseur est beaucoup plus importante. En effet, comme il est possible de le voir

sur la Figure 41, les structures dendritiques atteignent une hauteur dont l'ordre de grandeur est la centaine de micromètres.

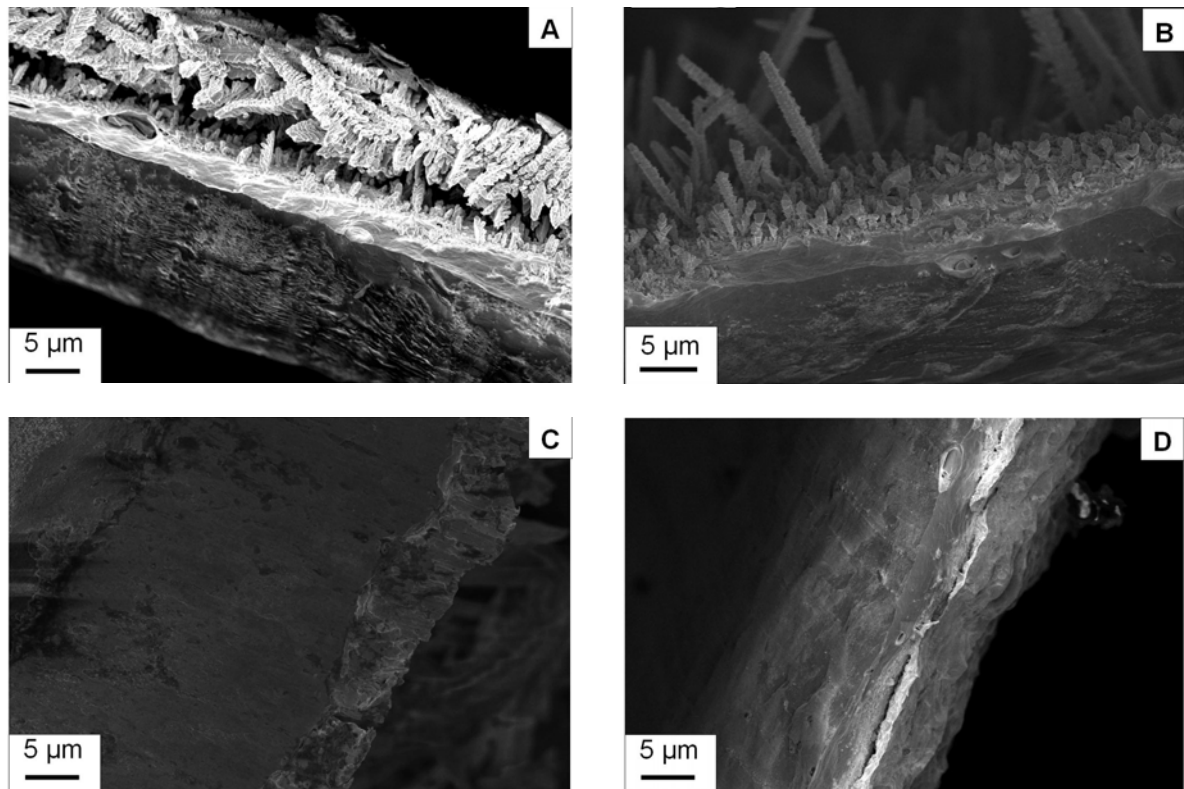


Figure 40 : épaisseur de la première couche d'étain observée au MEB des 4 types de dépôt utilisés. En A, le 2 minutes non pulsé, en B, le 5 minutes non pulsé, en C, le 10 minutes non pulsé et en D, le 10 minutes pulsé. La couche d'étain se trouve en haut (A,B) ou à droite (C,D) du cliché.

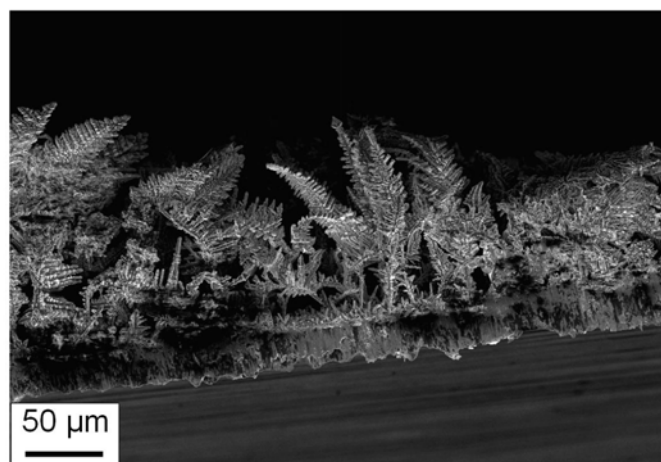


Figure 41 : Taille typique des nanostructures, ici dans le cas d'un échantillon déposé en 5 minutes non pulsé. Les structures atteignent des tailles de l'ordre de grandeur de 100 µm.

Il est enfin intéressant de comparer la surface spécifique pour les différents dépôts. Cette valeur s'exprime en m^2/g . Elle dépend de la forme du solide, des irrégularités de surface et de la porosité interne du matériau.

La méthode la plus commune de calcul de la surface spécifique utilise la théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET) qui est une extension de la théorie de Langmuir^[42]. Cette équation met en relation l'adsorption de molécules dans une surface solide avec la pression ou la concentration de gaz, de remonter ainsi au nombre de molécules ayant été adsorbées et d'en déduire la surface disponible. Bien que des tests aient été effectués, cette technique n'a pas été utilisée sur les échantillons qui ont été présentés car la surface spécifique est trop petite. La mesure BET nécessiterait par conséquent un trop grand nombre de dépôt afin d'obtenir une évaluation correcte de cette valeur.

D'autres méthodes existent afin de connaître la surface spécifique. Des mesures électrochimiques concernant la capacité de double couche (voltampérométrie cyclique) ou la mesure d'impédance permettent de remonter jusqu'à cette valeur. La mesure d'impédance a été réalisée sur les électrodes et la méthode est présentée ici.

L'électrode dont la surface spécifique doit être déterminée est plongée dans une solution d'éthyle-triméthyle tétrafluoroborate 0,1M dans de l'acétonitrile. Cet électrolyte est privilégié par rapport à NaClO_4 dans PC, l'électrolyte utilisé habituellement en batterie car le tétrafluoroborate présente l'avantage de ne pas réagir avec l'étain selon une réaction d'alliage. Ainsi, même si les courants sont très peu élevés, cela permet d'avoir la certitude que ceux-ci ont uniquement une origine capacitive. L'électrode de référence utilisée fonctionne à l'aide du couple Na^+/Na^0 et la contre-électrode utilisée est un fil de platine enroulé de 3 m de long environ. Une surface importante de la contre électrode permet de ne pas limiter le système de façon capacitive.

Une mesure de l'impédance en fonction de la fréquence permet de remonter jusqu'à la valeur de la surface spécifique. Pour cela il faut utiliser l'équation suivante :

$$C = \frac{1}{2\pi f \text{Im}(z)}$$

C s'exprime en Farad, f en Hz et $\text{Im}(z)$ en Ohm. Les valeurs de fréquence les plus hautes permettent d'accéder à la capacité de double couche de l'électrode de travail. En s'aidant de la valeur approximative de $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ correspondant aux métaux, il est possible, si

ce n'est de connaître la valeur de façon absolue, d'obtenir une valeur approximative et de comparer les différentes électrodes.

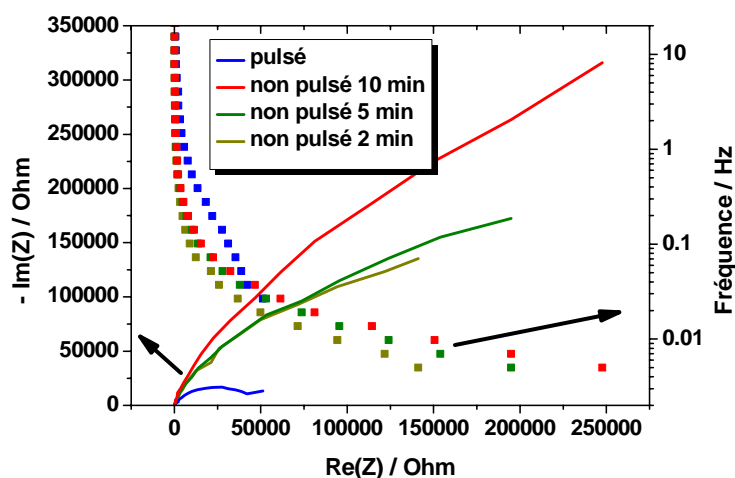


Figure 42 : Figures d'impédance obtenues pour les différentes électrodes qui ont été présentées. La fréquence correspondante a également été ajoutée sur l'échelle logarithmique de droite.

Le calcul qui a été présenté ci-dessus est effectué pour les points d'impédance correspondant à la fréquence la plus importante pour chaque courbe de la Figure 42. Les résultats obtenus correspondent à des valeurs de surface spécifique de 4, 0,1 , 0,9 et 2,5 m^2/g pour respectivement l'échantillon déposé de façon pulsé, puis les échantillons déposés de façon non pulsé durant 10, 5 et 2 minutes. Encore une fois, ces résultats doivent être observés avec prudence puisque la valeur de 10 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ est hasardeuse et que l'allure de l'impédancemétrie est parfois surprenante. A l'aide de cette analyse non poussée, nous nous sommes uniquement attachés à évaluer la surface spécifique. Toutefois, les échantillons peuvent être comparés. Ainsi, tout d'abord, il faut noter que les valeurs de surfaces spécifiques obtenues sont proches. De plus, de façon surprenante, il semblerait que l'échantillon déposé de façon pulsé ait la surface spécifique la plus importante. Il faut également noter que parmi les échantillons déposés de façon non pulsé, une augmentation de la durée de dépôt correspondant à une augmentation de la masse d'étain déposé peut être mise en corrélation avec une diminution de la surface spécifique.

III) Utilisation des dépôts obtenus dans des batteries sodium-ion

Dans cette partie, les moyens expérimentaux concernant le matériel utilisé, le montage des accumulateurs et les techniques de caractérisation électrochimique, seront décrits brièvement. A la suite de cela, les caractéristiques électrochimiques des dépôts d'étain dans des demi-piles sodium-ion seront présentées pour les différents échantillons qui ont été présentés dans le chapitre précédent. La tenue en cyclage de ces matériaux sera également discutée. Enfin, des solutions d'amélioration des caractéristiques obtenues seront proposées et/ou démontrées.

1) Cyclage des électrodes : matériel et conditions

a) Montage et composition des accumulateurs

Les électrodes préparées sont assemblées dans des systèmes de type Swagelok[®]. Le montage est illustré sur la Figure 43. Ces cellules sont composées de joints en polypropylène et de corps, raccords et plongeurs métalliques (inox). L'assemblage est réalisé à l'abri de l'air dans une boîte à gant de la marque Jacomex[®] ou de la marque Braun[®], sous pression d'argon, et contenant une quantité inférieure à 1 ppm d'eau et de dioxygène. Il s'agit d'un accumulateur test et par conséquent, l'électrode à tester fait office de positive et l'électrode négative est le sodium métallique (lithium métallique dans certains cas). Le collecteur utilisé est en cuivre. Il s'agit d'un collecteur épais et rigide pour l'alcalin et d'un collecteur souple pour l'électrode à tester (12 μm). Entre les deux électrodes se trouve un séparateur de fibre de verre poreux (Whatman[®], épaisseur 0,67 mm et taille des pores 2,7 μm) imbibé d'électrolyte. Il a dans certains cas été utilisé des membranes de filtre de type PVDF (Durapore[®], épaisseur 125 μm et taille des pores 0,22 μm). Ces dernières sont moins invasives et permettent de garder une électrode intacte dans le cas d'utilisation de celle-ci pour des caractérisations ultérieures. Afin d'isoler électriquement l'ensemble électrodes/séparateur du reste de la cellule, une feuille de Mylar, feuillet isolant est placée à l'intérieur du bâti. L'électrolyte utilisé est composé, sauf si précisé autrement, de NaClO_4 dans le carbonate de propylène (PC), à une concentration de 1 mol/L. Notons qu'excepté lors de l'utilisation d'un dispositif

correspondant à une batterie complète, le montage réalisé correspond à une batterie sodium-métal ou encore à une demi-batterie. De manière classique, ces montages seront appelés indifféremment batteries sodium-ion et batteries sodium-métal.

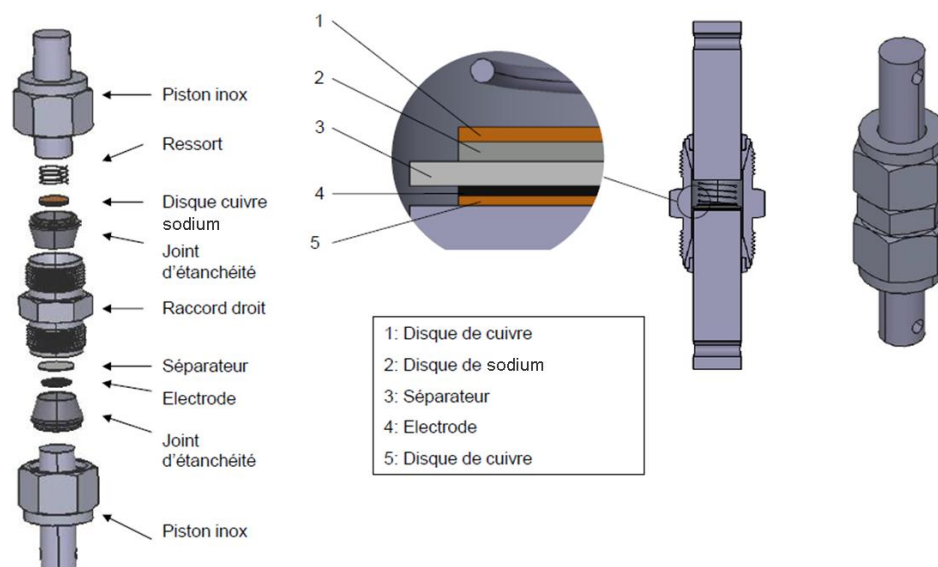


Figure 43 : schéma d'un montage Swagelok^[5].

b) Conditions des analyses électrochimiques

Les tests subis par les matériaux étudiés ont été réalisés sur des potentiostats VMP ou MPG de Biologic® et les paramètres de cyclage sont contrôlés par le logiciel EC-Lab. Les quatre modes de cyclages les plus utilisés sont présentés ici :

Le mode de cyclage galvanostatique est celui qui a été le plus utilisé. Pour ce mode de cyclage, un courant est fixé et il est effectué une mesure du potentiel. Le courant est choisi négatif pour induire une réduction au niveau de l'électrode de travail et positif pour induire une oxydation. Il dépend de la masse de la matière active dans l'électrode et du régime choisi (capacité/temps). Afin de déterminer cette intensité, la relation suivante est utilisée :

$$I = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{C * m}{\Delta T} = \frac{\frac{F * n}{M} * m}{\Delta T}$$

Avec Q représentant la charge électrique, C, la capacité, m, la masse de matériau actif, M, la masse molaire du matériau actif, F, la constante de Faraday, n le nombre d'électrons réagissant et ΔT le temps, en heure, correspondant à une réduction ou à une oxydation.

Le régime se définit par le temps nécessaire à une décharge complète correspondant au taux de sodiation théorique attendu. Ainsi, un régime de C/20 signifie que la décharge complète est effectuée en 20 heures. En pratique, le choix du régime, dont dépend l'intensité, est fondamental. En effet, un régime lent peut faire apparaître des réactions qui ne sont pas observées en régime rapide à cause de limitations cinétiques.

Une fenêtre de potentiel doit également être définie. Cette fenêtre définit les limites auxquelles le courant est inversé et où la batterie passe de l'état de charge à l'état de décharge (ou inversement). Cette technique, bien qu'encore très éloignée de l'utilisation réelle des batteries avec des passages en charge et en décharge inopinés et des régimes beaucoup plus importants, est très utilisée dans le milieu de la recherche sur les batteries car elle permet d'évaluer les caractéristiques du matériau et d'étudier les mécanismes réactionnels associés aux réactions électrochimiques.

En mode Potentiel Intermittent Titration Technique (PITT), l'utilisateur choisit des marches de potentiel et la durée de celles-ci. Le courant est alors observé. La durée de la marche peut être choisie en fonction de la valeur du courant. Ainsi, lorsque le courant passe sous une certaine valeur I_{lim} , EC-Lab réalise un saut de potentiel pour atteindre la marche suivante.

Le mode Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) consiste à appliquer des valeurs de courant très faibles et à laisser relaxer jusqu'à ce que la variation de potentiel soit très faible par rapport au temps.

Enfin, la voltampérométrie cyclique consiste en le fait de se déplacer à une vitesse constante en potentiel sur une fenêtre de potentiel et à récupérer les valeurs d'intensité en sortie. L'intensité s'accroissant lorsque des réactions redox ont lieu, cette étude permet de les observer ainsi que d'avoir une bonne définition des potentiels associés.

2) Cyclage de l'étain

a) Des premiers cyclages sans application de pulse de courant

Dans un premier temps, les demi-piles Sn//NaClO₄ dans PC 1M//Na subissent un cyclage galvanostatique avec un régime de C/25 (0,15 sodium par heure en se basant sur le composé Na₁₅Sn₄).

Le dépôt électrochimique non pulsé donne une microstructure dendritique avec une densité faible. Au niveau électrochimique, il ne donne pas de cyclage satisfaisant. Toutefois, lors de la charge, des traces de paliers sont observables (Figure 44).

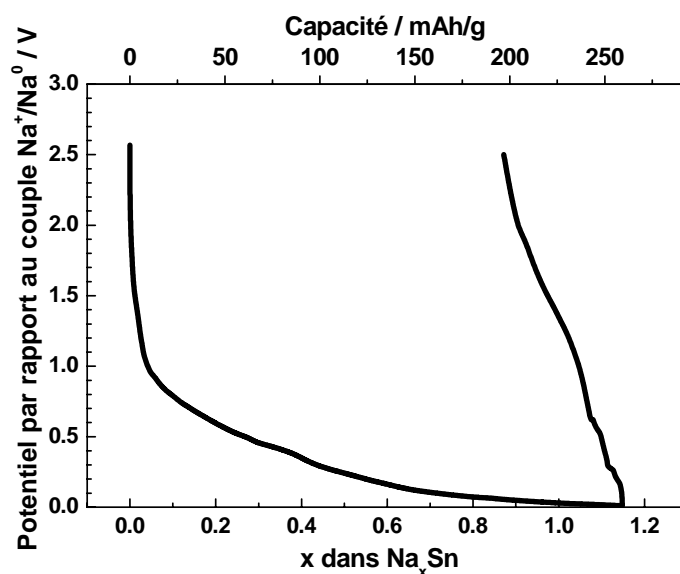


Figure 44 : Premier cycle galvanostatique pour une électrode de type dendritique (temps de dépôt : 10 min) à un régime de $C/25$ (0,15 atomes de sodium par heure).

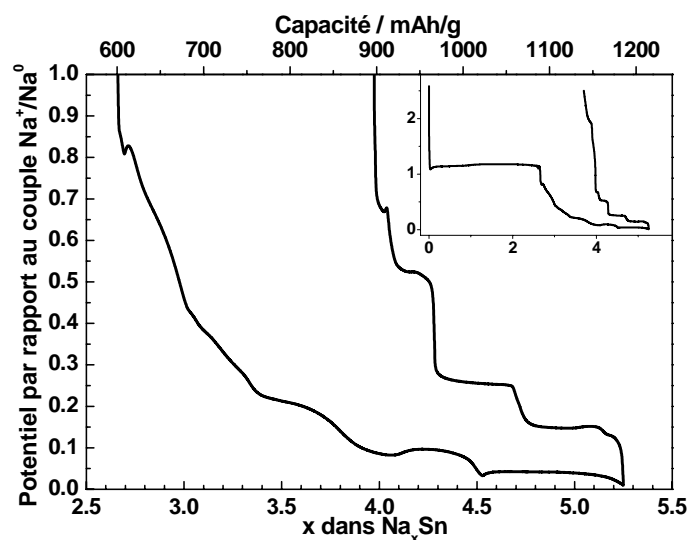


Figure 45 : Zoom sur la fin du premier cycle galvanostatique pour une électrode de type dense à un régime de $C/25$ (0,15 atomes de sodium par heure). Dans l'encart est présentée la courbe complète.

Le dépôt pulsé entraîne une plus forte densité de la couche d'étain. Sa caractérisation en batterie permet d'observer un cyclage galvanostatique présentant des paliers à différents potentiels lors des premiers cycles (Figure 45). Malheureusement, un palier irréversible

correspondant à la réaction de 2,5 atomes de sodium est constaté durant le premier cycle. Egalement, la capacité spécifique lors des cycles suivants diminue drastiquement. Cela semble être dû, comme dans le cas des alliages étain-lithium, à une expansion volumique importante lors de la formation de l'alliage entraînant la création de craquelures et donc une déconnexion progressive entre la couche d'étain et la pastille de cuivre. Il est possible d'observer 6 paliers en décharge et 5 paliers en charge. Le premier palier irréversible en décharge se trouve à 1,2V et correspond à une réaction de 2,5 sodium. A la suite de ce palier, il est possible d'observer 5 ébauches de paliers à 0,8 , 0,4 , 0,2 , 0,08 et 0,02 V environ. Les deux premiers paliers n'étant pas clairement définis, il est difficile d'évaluer le nombre de sodium ayant réagi. Les trois derniers paliers correspondent à une réaction de 0,5 , 0,5 et 0,7 sodium. Les 5 paliers réversibles sont observables en charge à des potentiels de 0,15 , 0,25 , 0,5 , 0,65 et 1,9 V. Ce dernier est peut-être plutôt lié au palier irréversible lors de la décharge puisque l'on observe un point d'inflexion entre le palier à 0,6 V et celui à 1,9 V qui peut correspondre au décrochage de la courbe de décharge à 0,8 V.

b) De nouveaux résultats dans la littérature

En parallèle de l'obtention de ces résultats, l'équipe de Ceder a modélisé, à l'aide de la méthode DFT, les réactions avec le sodium et les courbes électrochimiques correspondantes de différents métaux purs (Sn, Si, Pb et Ge) alors que le plomb seul avait été testé électrochimiquement ^[43].

Les mêmes paliers ont été par la suite identifiés par l'équipe de Komaba qui, la première, publie la courbe galvanostatique de l'étain en mai 2012^[44]. Il s'agit d'étain sous la forme d'une encre dont les proportions massiques sont 80% d'étain, 10% de PVDF et 10% de carbone. Le solvant utilisé est la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Les paliers de cette courbe correspondent bien aux paliers qui ont été obtenus un an plus tôt. Les différents paliers représentent, d'après les auteurs, les transitions entre les phases Sn, NaSn₅, NaSn, Na₉Sn₄ et Na₁₅Sn₄. L'identification des paliers expérimentaux est réalisée par comparaison avec les courbes modélisées par Ceder et al., cependant, aucune étude par DRX n'a été réalisée sur les phases intermédiaires. Pour expliquer la grande irréversibilité obtenue en cyclage, les auteurs se réfèrent aux 530% d'expansion volumique lors de la formation de l'alliage Na₁₅Sn₄ par rapport à l'étain.

L'équipe de Ellis publie en Août 2012 un suivi cristallographique durant le premier cycle à l'aide d'une DRX *in situ*^[45]. L'étain utilisé a été déposé par pulvérisation magnétron. Ils ne sont pas d'accord avec le mécanisme de Ceder et Komaba et proposent un mécanisme présentant les phases Sn, NaSn₃, NaSn, Na₉Sn₄ et Na₁₅Sn₄.

Ces deux équipes, pour se soustraire au problème d'irréversibilité sur le premier cycle, proposent de se servir d'un pulse de courant afin de passer directement sous le potentiel du plateau irréversible. Cette solution avait déjà été utilisée par Beattie et al, pour des demi-piles étain-lithium^[45, 46]. L'Anomalous High Voltage Irreversible Capacity (AHVIC) avait été identifiée pour des films d'étain électrodéposés ou obtenus par pulvérisation. Ce phénomène est en partie responsable du mauvais cyclage ultérieur de la batterie. Il a été prouvé que ce comportement était lié à l'étain pur et il a été établi que la longueur de ce palier pouvait être corrélée à la densité de courant utilisée. Ainsi, une augmentation de la densité de courant entraîne une diminution de la longueur du plateau. L'hypothèse principale quant au mécanisme de formation de ce palier irréversible concerne l'effet catalyseur des cristaux d'étain sur la dégradation de l'électrolyte. L'établissement d'alliages étain-cuivre a permis d'une part de correctement lier l'origine de l'AHVIC à l'étain pur (puisque le problème disparaît lors de l'utilisation d'alliages) et d'autre part de proposer une solution afin d'utiliser de l'étain sans apparition d'AHVIC^[47]. Une autre solution pour éviter l'AHVIC est d'utiliser des potentiels de cut-offs permettant de ne pas se situer dans la plage de potentiel problématique.

c) Application d'un pulse de courant avant cyclage

A la suite de l'apparition de ces publications, présentant des solutions afin de s'affranchir du palier irréversible lors de la première décharge, les manipulations concernant l'étain ont été relancées dans le cadre de ce travail de thèse.

Le dépôt d'étain dont les caractéristiques électrochimiques sont présentées Figure 46 a été réalisé, pour l'électrode correspondant à un dépôt pulsé de 5 min comprenant des cycles de 13 mA/cm² pendant 2ms et 0 mA pendant 8 ms. La masse de l'électrode obtenue est de 0.41 mg. (0.52mg/cm²)

En appliquant un pulse de 1 mA pendant 1 seconde, il a été possible d'obtenir une courbe sans premier palier à 1,1 V. Une fois le pulse appliqué, le système met un certain

temps à « relaxer » (une petite centaine de secondes). Afin de vérifier que l'intégralité du courant de ce pulse ne correspond pas à un échange d'électron équivalent au plateau de décharge présenté en première partie, il est nécessaire de calculer la capacité correspondant à ce pulse. Il s'agit de 13 mAh/g, ce qui est négligeable par rapport aux 900 mAh/g de capacité irréversible obtenus durant la première décharge lors de cyclages sans pulse (1,5%).

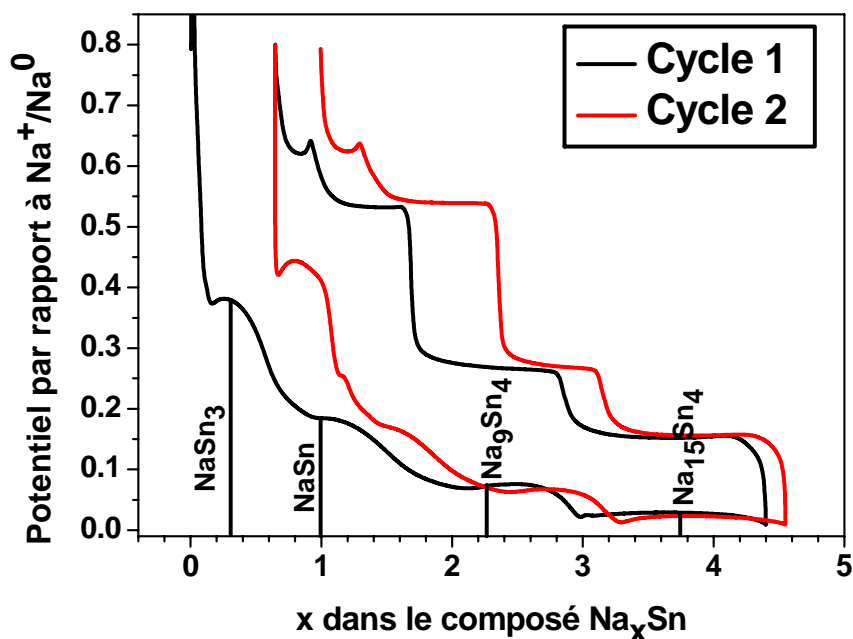


Figure 46 : Potentiel en fonction de la quantité de sodium ayant réagi avec l'étain pour une demi-pile sodium-étain à un régime de $C/40$ (un sodium en 11 heures). La fenêtre de potentiel est $[0.01 \text{ V}; 0.8 \text{ V}]$. Les valeurs de x correspondant à chaque alliage ont été inscrites. L'électrode d'étain a été obtenue préalablement par dépôt pulsé.

Les plateaux électrochimiques obtenus correspondent à un taux de réaction du sodium avec l'étain équivalent à ceux qui avaient été obtenus lors des précédents tests sans pulse. Cette technique est donc efficace puisqu'elle permet de s'affranchir du problème du premier palier irréversible sans avoir d'influence sur les réactions d'alliage ultérieures. De nouveau, on retrouve les paliers correspondant aux alliages qui ont été décrits dans la littérature. L'alliage $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ qui est obtenu lors du dernier palier à 25 mV est censé être atteint pour $x = 3,75$. En réalité, on constate qu'expérimentalement pour cet échantillon, il est obtenu une valeur maximale de x de 4,5. Cela est dû à une partie irréversible lors de la première décharge. En effet, pour la charge suivante, on observe que le nombre de sodium dans le composé reste à 0,75. (Il ne redescend pas jusqu'à 0.) La quantité de sodium qui réagit réversiblement est donc bien de 3,75 environ. Ajoutons que les longueurs des paliers

correspondent bien à la quantité de sodium nécessaire afin d'obtenir l'alliage associé. Ainsi, dans le cas de NaSn_3 par exemple, le palier a une longueur correspondant à 1/3 sodium. Ce constat est généralisable aux autres paliers. Notons que pour les dépôts dendritiques d'étain, cette technique du pulse de 1 mA pendant 1 seconde fonctionne également et permet d'obtenir un comportement similaire à celui des électrodes denses lors des premiers cycles. Un graphique correspondant à la réaction de ces électrodes en batterie sodium-métal peut être consulté en annexe 2.

3) Etudes électrochimiques et tenue en cyclage

a) Cyclabilité

Le problème de l'irréversibilité lors de la première décharge a été résolu mais le problème de la tenue en cyclage demeure. En effet, au bout de quelques cycles, voire quelques dizaines de cycles, la capacité s'effondre comme il est possible de le constater sur la Figure 47. Malgré un régime lent, et après une stagnation de la capacité en charge et une légère augmentation de la capacité en décharge, les deux capacités chutent brutalement dès le sixième cycle à un régime de C/100 pour un dépôt pulsé.

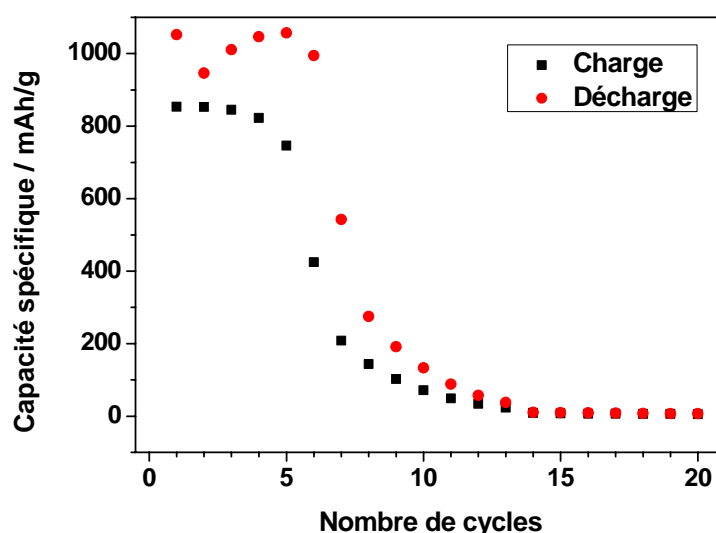


Figure 47 : Capacité spécifique en fonction du nombre de cycle pour un cyclage galvanostatique de l'étain dans une batterie sodium-métal. Le régime est C/100 (un sodium en 27 heures). La fenêtre de potentiel est [0.01 V; 0,8 V]. L'électrode d'étain est de type dense (dépôt pulsé).

b) Etude électrochimique en fonction du régime

Une étude électrochimique en fonction du régime a été réalisée sur les quatre types d'électrodes qui ont été présentées précédemment (Figure 48).

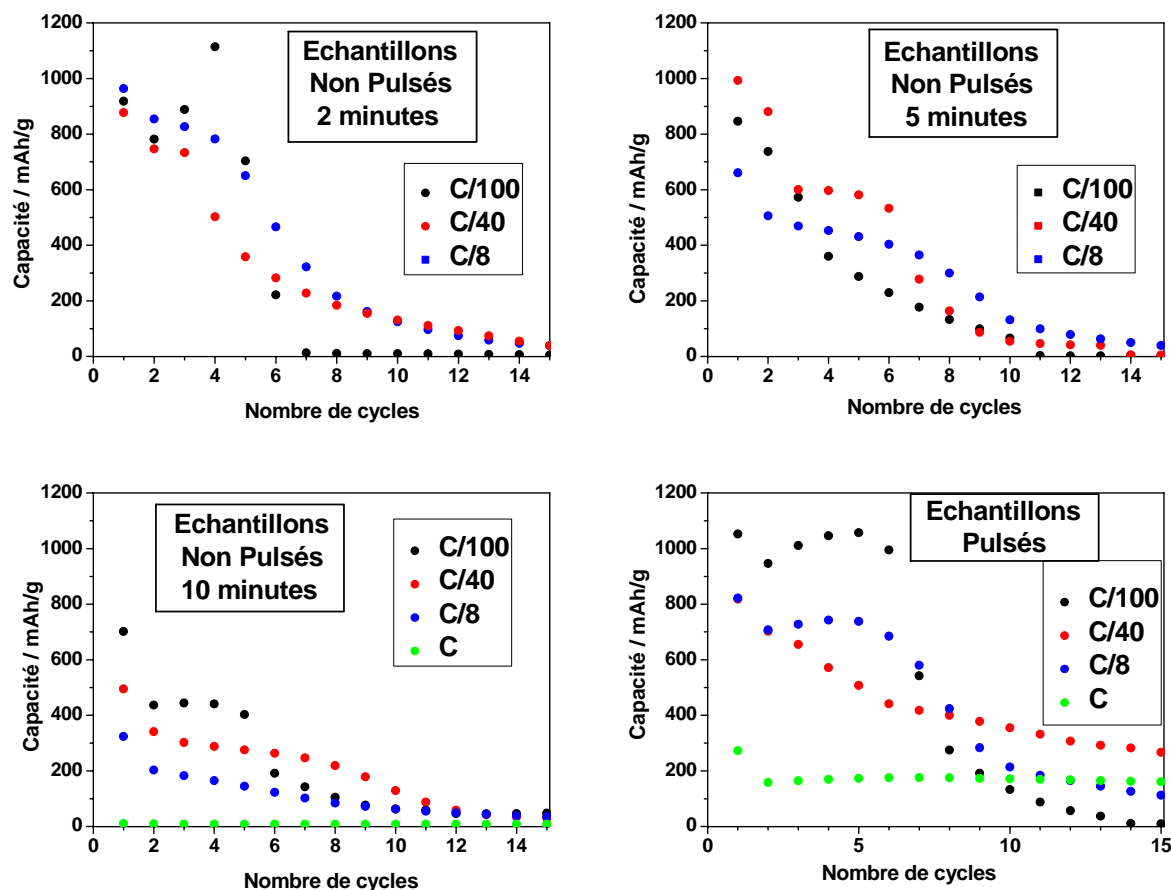


Figure 48 : Capacité en décharge de différents échantillons d'étain déposés sur électrode de cuivre. Les caractéristiques sont les mêmes pour les différentes batteries. La fenêtre de potentiel est $[0.01\text{ V}; 0,8\text{ V}]$. En haut à gauche, en haut à droite et en bas à gauche, il s'agit d'échantillons déposés par une méthode non pulsée avec des temps de dépôts de 2, 5 et 10 minutes respectivement. En bas à droite, il s'agit d'échantillons déposés à l'aide d'une méthode pulsée et un temps de dépôt de 10 minutes.

Les tests en cyclage ont été réalisés aux régimes C/100, C/40, C/8 et C. Les capacités spécifiques en fonction du nombre de cycles ont ensuite été extraites. Dans le cas des électrodes de type dendritique, l'influence du régime a un faible impact sur la tenue en cyclage. Pour les dépôts les plus fins (2 min de dépôt soit inférieurs à $1\text{ }\mu\text{m}$), un régime de C/100 entraîne une mauvaise tenue en cyclage. La capacité en décharge, légèrement meilleure

que pour des régimes plus lents lors des cinq premiers cycles s'effondre brutalement lors du sixième cycle passant de 700 à 250 mAh/g, puis tombant à 0 mAh/g lors du cycle suivant. La capacité en charge associée, quant à elle, s'effondre progressivement du premier au septième cycle. L'efficacité coulombique associée est par conséquent peu élevée. Dans l'hypothèse d'un problème de contact électrique avec la couche d'étain, dû à une expansion volumique de l'étain, une telle différence entre les deux capacités peut s'expliquer par le fait que, lors de la charge, le volume du matériau diminue d'où une rapide perte de contact de certaines zones du matériau. Les régimes C/40 et C/8 laissent apparaître une tenue en cyclage plus intéressante. Pour ces deux régimes, l'évolution est assez similaire. La capacité est au départ de 800 mAh/g environ puis diminue progressivement au cours des cycles pour atteindre 200 mAh/g au huitième cycle et 0 mAh/g au quinzième cycle environ.

Les courbes obtenues pour des dépôts de 5 minutes et de 10 minutes sont similaires à celles obtenues pour les échantillons déposés en 2 minutes à ceci près que la capacité de départ est plus faible (600 mAh/g pour les échantillons déposés en 5 minutes et 400 mAh/g pour les échantillons déposés en 10 minutes). La capacité diminue ensuite progressivement pour s'éteindre au bout de 10 à 12 cycles. Là encore, le régime C/100 présente une capacité plus haute sur les premiers cycles puis s'effondre brutalement.

Observons plus spécifiquement le graphe des capacités en fonction du nombre de cycles pour les échantillons de morphologie dense (dépôt pulsé). La courbe représentant la capacité pour un régime de C/100 présente en début de cyclage 1000 mAh/g avant de s'effondrer au bout du septième cycle. Une différence plus nette entre les capacités obtenues pour le régime C/40 et C/8 est observable par rapport aux échantillons dendritiques. La courbe correspondant au régime C/8 a un comportement proche de celle du régime C/100 en plus atténué. C'est à dire qu'après avoir tenu une capacité entre 600 et 800 mAh/g pendant 7 cycles, la courbe subit une double inflexion et présente les valeurs de 200 mAh/g au dixième cycle et de 100 mAh/g au quinzième cycle. La courbe correspondant au régime C/40, quant à elle, subit une diminution progressive de la capacité. Ainsi, la courbe ayant pour point de départ 800 mAh/g diminue progressivement durant les cycles suivants et reste au dessus des 200 mAh/g au-delà du quinzième cycle.

Le régime de C n'a été utilisé que pour certaines électrodes et a rapidement été abandonné au vu des faibles capacités obtenues. Le régime de C/100 également, a un comportement particulier avec une chute drastique de la capacité au bout de quelques cycles. Cette chute drastique correspond certainement à un décollement de la couche équivalent à une

déconnexion subite du matériau actif. Parmi les deux régimes restant, celui de C/40 a été sélectionné pour comparer les différentes électrodes car il permettait d'obtenir des résultats sensiblement meilleurs et ayant une meilleure cohésion et une meilleure répétabilité.

La Figure 49 présente les résultats obtenus pour les différentes électrodes utilisées en batterie sodium-ion avec un régime de C/40.

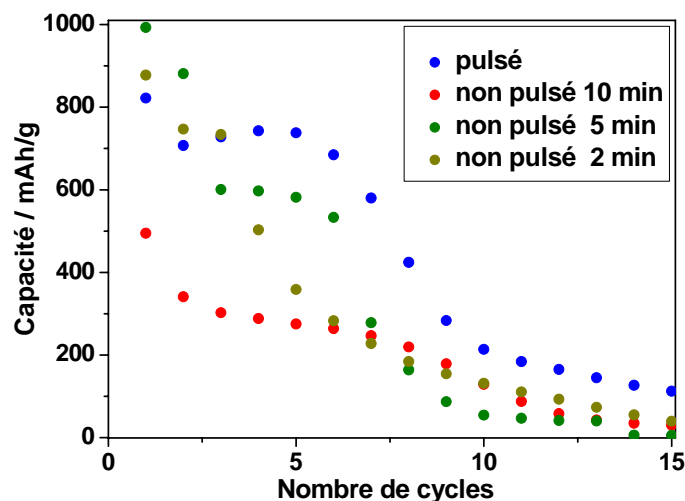


Figure 49 : Capacité spécifique en fonction du nombre de cycles pour différents échantillons obtenus pour des modes de dépôt différents et un régime de C/40. La fenêtre de potentiel est [0,01 V; 0,8 V].

Au premier abord, il est surprenant de constater que contrairement aux attentes de meilleure cyclabilité liée à la nanostructuration des électrodes, les échantillons réalisés à l'aide d'un dépôt non pulsé et présentant un aspect dendritique ont une capacité inférieure à celle obtenue pour les électrodes pulsées. Ces capacités ont également tendance à s'effondrer de manière plus rapide. Les électrodes déposées de façon non pulsées pendant 10 minutes sont celles qui obtiennent les résultats les plus médiocres, que ce soit durant la première décharge ou durant le cyclage. Les profils de capacité pour les électrodes non pulsées déposées durant 2 et 5 minutes présentent des résultats similaires entre eux, avec une meilleure capacité lors des premiers cyclages que pour les électrodes pulsées. On assiste, par contre, à un effondrement dès le cinquième cycle. Les électrodes denses, quant à elles, présentent une capacité initiale de plus de 800 mAh/g. La capacité augmente durant les cinq premiers cycles avant que la courbe ne subisse une double inflexion entre le sixième et le dixième cycle conduisant à une capacité d'environ 200 mAh/g au dixième cycle diminuant ensuite de façon progressive jusqu'à atteindre environ 100 mAh/g au quinzième cycle.

L'expansion volumique est peut-être absorbée par les zones vides de la structure dendritique, ce qui permet d'obtenir une capacité supérieure lors des premiers cycles, mais le système dendritique est également plus fragile. Ainsi, on assiste vraisemblablement à un effondrement de la structure entraînant des pertes de connexions rapides dues aux changements de volume successifs. Une étude post-mortem des électrodes est présentée dans la partie III) 4) de ce chapitre.

b) Ajout de carbonate de fluoroéthylène dans l'électrolyte

A la suite d'une étude réalisée par Komaba *et al.* effectuée sur les électrolytes et qui a déjà été évoquée dans la partie II) du chapitre 1, il a été démontré que le fait d'ajouter 2% de carbonate de fluoroéthylène (FEC) dans l'électrolyte constitué de perchlorate de sodium dans le carbonate de propylène (1M) améliorerait la tenue en cyclage des électrodes dans les batteries sodium-ion^[48]. Afin d'observer si cet ajout a une influence sur le cyclage des électrodes d'étain réalisées, un tel électrolyte a été utilisé. La Figure 50 présente les résultats obtenus avec (à droite) et sans ajout (à gauche) de FEC.

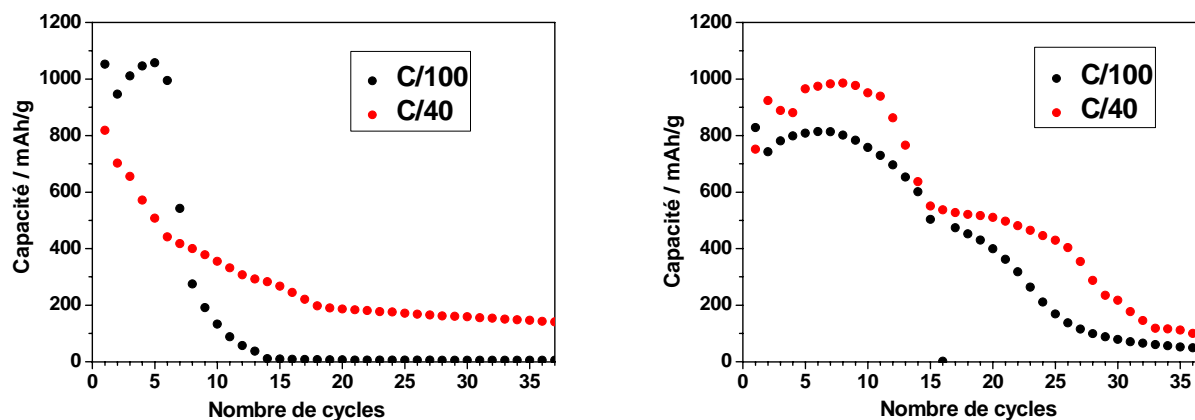


Figure 50 : Capacité en décharge pour des échantillons d'étain déposés de façon pulsée pendant 10 minutes avec (à droite) et sans (à gauche) présence de 2% de FEC dans l'électrolyte et pour des régimes de C/100 (un sodium en 27 heures) et de C/40 (un sodium en 11 heures). La fenêtre de potentiel est [0.01 V; 0,8 V].

L'utilisation de FEC augmente de façon importante la tenue en cyclage de l'électrode d'étain obtenue à l'aide d'un dépôt pulsé. Ainsi, la capacité initiale est similaire avec ou sans FEC mais la diminution de celle-ci durant le cyclage est beaucoup moins importante avec FEC. Alors qu'au quinzième cycle, sans FEC, la capacité atteint déjà 0 mAh/g pour un régime

de C/100 et 250 mAh/g pour un régime de C/40, la capacité pour les électrodes cyclant avec un électrolyte comprenant un ajout de FEC sont encore de 550 mAh/g. C'est uniquement au bout du 24^{ème} cycle (C/100) et du 30^{ème} cycle (C/40) que la capacité passe sous la barre des 200 mAh/g. Cette amélioration de la tenue en cyclage est certainement due, comme il est supposé par l'équipe de Komaba, à une diminution de la dégradation du carbonate de propylène en présence d'une légère quantité de FEC^[48]. L'observation d'une couleur jaune pâle dans l'électrolyte après cyclage sans FEC, synonyme de l'apparition de carbonate de propylène et de sodium, vient appuyer l'hypothèse de la dégradation du solvant d'électrolyte. Cette couleur n'est pas présente lors de l'utilisation de l'additif.

4) Etude post-mortem des échantillons d'étain : une destruction de la nanostructuration

Afin d'éclaircir les problèmes de cyclages conduisant à des capacités s'effondrant dans les meilleurs des cas au bout d'une trentaine de cycles, les électrodes pulsées et non pulsées ont été observées au MEB.

Des clichés MEB des électrodes d'étain obtenues à l'aide d'un dépôt pulsé avant et après un cycle sont présentés sur la Figure 51. On observe la création de véritables fissures dans la couche qui créent des îlots de matériau indépendants entre lesquels il est possible d'observer le substrat en cuivre. Ce phénomène de craquelures est connu et a déjà été observé par le passé sur des couches de silicium ou d'étain dans des batteries lithium-ion^[15, 49]. La taille typique des îlots d'étain obtenus ici est de 50 µm. Les bords de chaque îlot se déplacent ensuite lors de la réaction avec l'étain et les particules grossissent puis rétrécissent. Durant les premiers cycles, le centre de ces îlots reste en contact avec le collecteur de cuivre puis au fur et à mesure, il y a une perte de contact qui entraîne un isolement progressif des particules et une baisse de la capacité associée. La deuxième partie de la Figure 51 présente les clichés MEB d'un zoom sur une zone de l'échantillon (îlot) avant et après réalisation d'un cycle électrochimique. On observe une complète réorganisation de la surface puisque il y a perte de la structure dense et création de structures originales de l'ordre de grandeur de 1 µm. Pour l'observation de l'aspect de la structure après un cycle, il faut prendre en considération le fait que l'échantillon a vu l'air avant d'être introduit dans le microscope et que, la réaction d'alliage n'étant pas complètement réversible, des traces de sodium ou d'électrolyte en

surface de l'électrode ont pu réagir avec l'eau ou l'oxygène de l'air transformant ainsi légèrement son aspect.

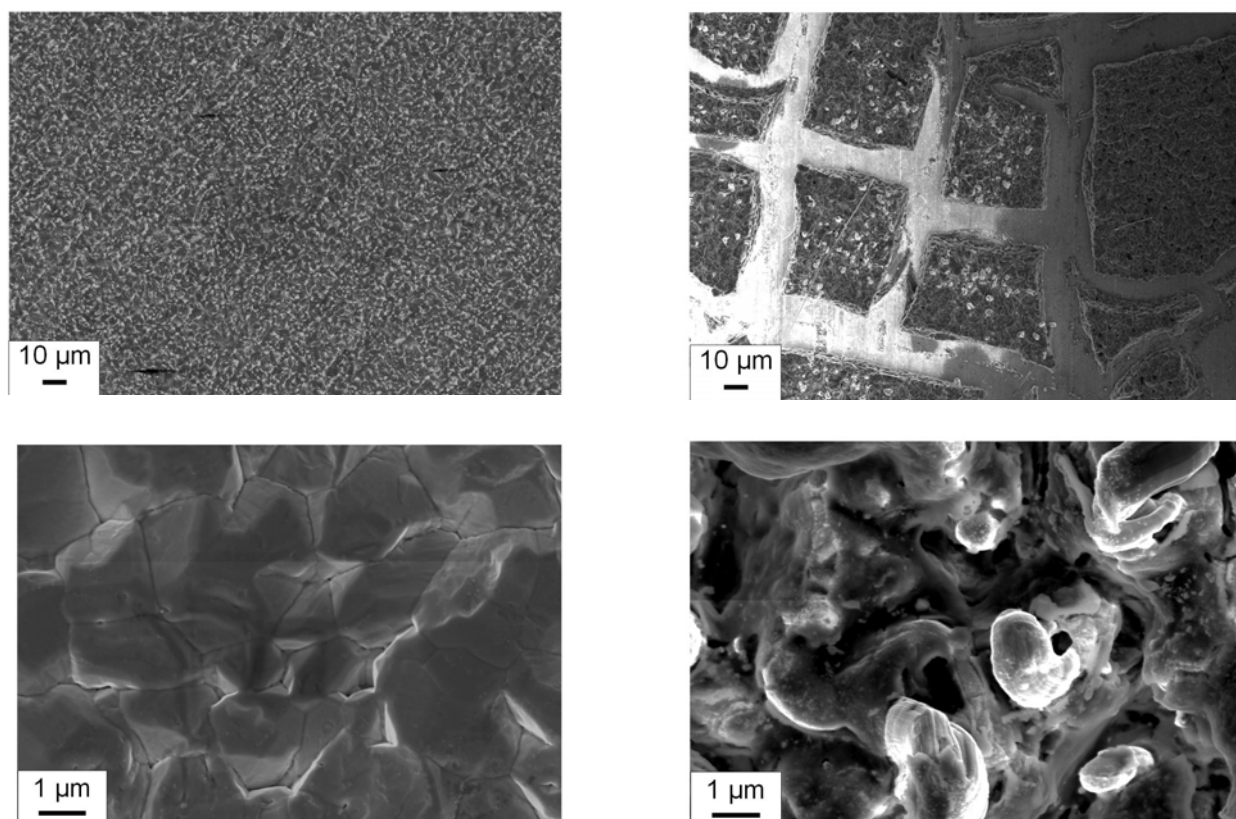


Figure 51 : Clichés MEB d'un échantillon pulsé avant (à gauche) et après (à droite) un cycle en batterie, à différents grossissements. L'électrolyte est 1M NaClO₄ dans PC (sans FEC), le régime est de C/20 (un sodium en 5 heures) et les potentiels de coupure sont de 0,01 et 0,8 V.

Les clichés de la Figure 52 sont les mêmes que ceux de la Figure 51 pour un échantillon d'étain ayant été déposé selon une technique non pulsée. Tout comme pour l'échantillon pulsé, il est possible d'observer la formation de craquelures séparant différents îlots. Dans le cas de l'utilisation de dépôts dendritiques, il est difficile d'observer l'intégralité de l'aspect de la couche puisque les nanostructures couvrent les étages inférieurs et proches du collecteur. La taille d'éventuels îlots est par conséquent difficile à évaluer. Un zoom sur les dendrites permet là encore d'observer une complexification de la surface. Celle-ci est due à la formation de l'alliage suivie du départ ultérieur du sodium qui a créé des inhomogénéités. La formation de la SEI est aussi responsable du changement de l'aspect des nanostructures de ces électrodes.

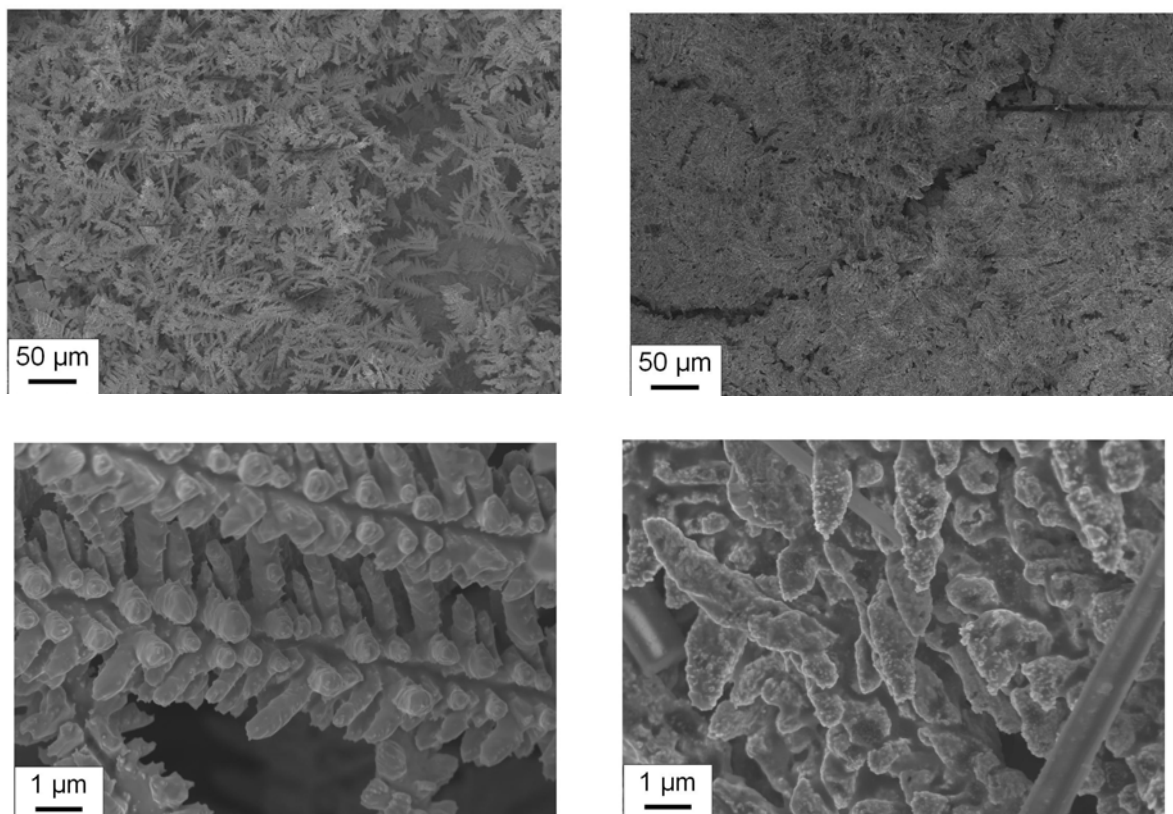


Figure 52 : Clichés MEB d'un échantillon non pulsé avant (à gauche) et après (à droite) un cycle en batterie à différents grossissements. L'électrolyte est 1M NaClO_4 dans PC (sans FEC), le régime est de C/20 (un sodium en 5 heures) et les potentiels de coupure sont de 0,01 et 0,8 V.

Afin de vérifier que la dislocation des structures épaisses des échantillons dendritiques n'est pas exclusivement due au fait que l'électrode est compressée contre la membrane séparatrice contenant l'électrolyte de la batterie, des batteries ont également été assemblées puis désassemblées plusieurs jours plus tard sans qu'aucun cyclage n'ait été effectué.

Cette expérience nous permet de vérifier, comme il est possible de le voir sur la Figure 53, que les structures denses ou dendritiques ne sont pas affectées par la compression qu'elles subissent dans les systèmes Swagelok®.

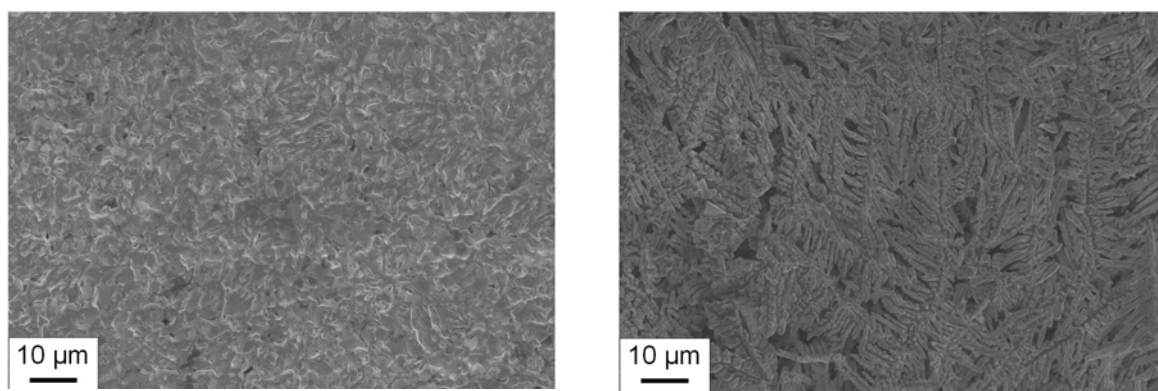


Figure 53 : Clichés MEB d'électrodes ayant été posées dans des demi-piles n'ayant pas cyclé. A gauche, une électrode pulsée, à droite, une électrode non pulsée. L'électrolyte est 1M NaClO_4 dans PC (sans FEC).

5) Voies d'optimisation des batteries sodium-ion à base d'étain

Il semblerait, d'après les résultats électrochimiques et MEB principalement, que les dépôts d'étain qui ont été utilisés durant ce travail et qui ont été présentés dans la deuxième partie souffrent du même problème d'expansion volumique que ceux qui sont observés pour les batteries lithium-ion. Les changements de volumes entraînent dans un premier temps la formation de fissures dans l'électrode suivie d'une « respiration » du matériau durant les cycles successifs. Au bout de quelques charges et décharges, les cycles d'augmentation puis de diminution du volume entraînent une perte progressive du contact électrique. Cette perte de qualité du contact électrique entraîne une mauvaise tenue en cyclage du matériau. Cet aspect de la réaction de l'étain avec le sodium a été rapporté récemment dans de nombreuses publications. Citons pour exemple les travaux remarquables de l'équipe de Wang, qui a observé la sodiation de l'étain sous MET^[50]. Elle « constate » ainsi à l'aide d'images ou de vidéos, l'expansion volumique en même temps qu'elle se produit et sépare le mécanisme de sodiation en deux parties. La première sodiation en deux phases avec déplacement d'un front de réaction dans la particule permet d'aller jusqu'à NaSn_2 (56% d'expansion). La seconde partie de la réaction consiste en une succession de transformations en composés définis permettant d'atteindre $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$. Beaucoup d'autres travaux sur l'étain ont été publiés fin 2012 et en 2013^[51-58].

Parmi ces travaux apparaît l'utilisation d'une matrice de carbone dans laquelle sont insérées des nanoparticules d'étain^[59]. Rappelons que dans le cadre d'une tentative d'obtention d'une plus grande tenue en cyclage, pour les batteries sodium-ion comme pour les batteries lithium-ion, les deux pistes privilégiées sont l'utilisation de systèmes nanostructurés et de matrices. Datta et al. ont réalisé un mélange d'étain, de carbone et de PVDF dans de la NMP. Le tout est mélangé dans un broyeur planétaire durant une heure avant d'être déposé sur un collecteur de cuivre. Les tests électrochimiques permettent d'observer une tenue en cyclage correcte puisque une capacité spécifique de 350 mAh/g est maintenue au bout de 20 cycles.

Les travaux présentés dans ce chapitre avaient pour but de tester les électrodes d'étain en batteries sodium-ion puis d'améliorer la tenue en cyclage de l'étain électrodéposé sur du cuivre par nanostructuration du matériau, alors sous forme de dendrites. Tout comme pour les électrodes denses, on observe, lors de l'utilisation d'électrodes dendritiques, une fracturation de la surface puis une perte de contact électrique se traduisant par une chute brutale de la capacité en début de cyclage. L'amélioration de la tenue en cyclage de l'étain déposé sur le cuivre passe par une meilleure connaissance de l'interface étain/cuivre. En effet, le problème se situe principalement à ce niveau et une forte cohésion permettrait certainement un gain en capacité non négligeable au cours des cycles. L'étude de cette interface n'a pas été réalisée durant ce travail de thèse pour des raisons de temps principalement. L'étape d'électrodépôt peut être améliorée en ayant pour objectif de travailler sur un alliage étain cuivre à l'interface qui aurait une meilleure cohésion par exemple, ou de façon géométrique, avec la création de nanotrous ou de nanopiliers dans le cuivre qui pourraient permettre une meilleure tenue mécanique du matériau.

Ces expériences permettraient une optimisation des résultats de la couche d'étain. De nombreuses autres pistes peuvent donc encore être suivies mais elles n'ont pas été abordées ici.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, un point a tout d'abord été réalisé sur les différents éléments chimiques et leur potentiel théorique en tant qu'électrode négative dans une batterie sodium-ion. Les éléments qui semblent les plus intéressants sont le silicium, l'étain et le soufre, avec des capacités spécifiques théoriques, en considérant l'alliage du diagramme binaire comprenant le plus de sodium, de respectivement, 954, 846 et 1671 mAh/g. Des essais ont été réalisés sur le silicium et celui-ci ne semble pas réaliser d'alliages électrochimiques avec le sodium. Les travaux se sont alors concentrés sur l'étain. Un rappel des résultats de la littérature sur les électrodes d'étain dans les batteries lithium-ion a été réalisé. Une technique de dépôt électrochimique utilisant une solution à seulement deux constituants (le citrate de triammonium et le chlorure d'étain) a été utilisée. Les paramètres de dépôt ont permis de réaliser une étude sur deux types d'électrodes différentes. Ainsi, une technique de type pulsé conduit à un dépôt dont la morphologie est dense et une technique de type non pulsé conduit à une électrode d'étain nanostructurée de type dendritique. Ces deux électrodes ont ensuite été testées dans des batteries sodium-ion. L'une et l'autre souffrent d'un long palier irréversible lors de la première décharge et d'une tenue en cyclage limitée. Le problème de l'irréversibilité lors du premier cycle a été solutionné par l'utilisation d'un pulse à haut courant avant le cyclage. Bien que présentant une capacité de plus de 800 mAh/g lors des premiers cycles pour un potentiel moyen de réaction d'environ 0,3 V, le matériau présente une rapide diminution de la capacité en cyclage puisqu'au bout de quelques dizaines de cycles, la capacité tombe sous les 100 mAh/g. Les causes du cyclage limité ont été étudiées et différentes solutions ont été testées. Entre autres choses, une optimisation de l'électrolyte, la recherche d'un régime idéal et la comparaison de la tenue en cyclage des deux types d'électrodes. Aucune de ces solutions ne semble pour l'instant aboutir à des résultats satisfaisants. D'autres paramètres peuvent modifier les performances tels que l'étude du pulse, la morphologie à l'interface ou l'optimisation des paramètres de dépôt électrochimique pour les différents dépôts conduisant, entre autres, à l'épaisseur de la couche déposée. Certains de ces paramètres ont été exposés en fin de chapitre. Toutefois, il est difficile d'envisager que ce genre d'optimisation puisse permettre d'atteindre une tenue en cyclage d'une centaine de cycles. Parallèlement à ces travaux, en 2013, de nombreuses publications ont été rédigées à travers le monde sur ce matériau et, mis à part certains résultats intéressants obtenus avec l'utilisation de matrices, ils

semblent confirmer le fait que l'étain a une tenue en cyclage moyenne. Ce défaut n'est donc pas spécifique à la technique de dépôt électrochimique de l'étain. D'autres éléments doivent donc être envisagés. Le chapitre sur l'étain se clôt ici et dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéressons principalement à l'élément qui semblait le plus intéressant après l'étain dans la première partie de ce chapitre. Il s'agit du soufre et il a été étudié dans des composés chalcogénures contenant également du vanadium.

Références

- [1] Moffatt, W.G. The Handbook of binary phase diagram *General Electric Company. Research and Development Center. Technology Marketing Operation*, 1981.
- [2] Okamoto, H. ASM Handbook : Binary Alloy Phase Diagrams. 1991.
- [3] Karlsruhe, F. ICSD-Inorganic Crystal Structure Database. 2008.
- [4] Diamonds. *Buildsoft*.
- [5] Danet, J. Les alliages Li_xSi : analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons et caractérisation électrochimique en accumulateur au lithium. *Thèse de Doctorat, Université de Nantes*, 2011.
- [6] Morito, H., Yamada, T., Ikeda, T. and Yamane, H. Na-Si binary phase diagram and solution growth of silicon crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **480**(2), 723-726.
- [7] Ramachandran, G.K., Dong, J., Diefenbacher, J., Gryko, J., Marzke, R.F., Sankey, O.F. and McMillan, P.F. Synthesis and X-Ray Characterization of Silicon Clathrates. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, **145**(2), 716-730.
- [8] Jiqiang, W., Raistrick, I.D. and Huggins, R.A. Behavior of Some Binary Lithium Alloys as Negative Electrodes in Organic Solvent-Based Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 1986, **133**(3), 457-460.
- [9] Crosnier, O., Brousse, T., Devaux, X., Fragnaud, P. and Schleich, D.M. New anode systems for lithium ion cells. *Journal of Power Sources*, 2001, **94**(2), 169-174.
- [10] www.webelements.com.
- [11] http://www.finances.net/matieres_premieres/prix-etain.
- [12] Wen, C.J. and Huggins, R.A. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-tin system. *Journal of Solid State Chemistry*, 1980, **35**(3), 376-384.
- [13] Boukamp, B.A., Lesh, G.C. and Huggins, R.A. All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix. *Journal of The Electrochemical Society*, 1981, **128**(4), 725-729.
- [14] Anani, A., Crouch-Baker, S. and Huggins, R.A. Kinetic and Thermodynamic Parameters of Several Binary Lithium Alloy Negative Electrode Materials at Ambient Temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, 1987, **134**(12), 3098-3102.
- [15] Winter, M. and Besenhard, J.r.O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. *Electrochimica Acta*, 1999, **45**(1-2), 31-50.
- [16] Inaba, M., Uno, T. and Tasaka, A. Irreversible capacity of electrodeposited Sn thin film anode. *Journal of Power Sources*, 2005, **146**(1-2), 473-477.
- [17] Beaulieu, L.Y., Eberman, K.W., Turner, R.L., Krause, L.J. and Dahn, J.R. Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, **4**(9), A137-A140.
- [18] Brousse, T., Crosnier, O., Santos-Pena, J., Sandu, I., Fragnaud, P. and Schleich, D.M. *Recent progress in the development of tin-based negative electrodes for Li-ion batteries*. 2002).
- [19] Zhang, W.-J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **196**(1), 13-24.
- [20] Bazin, L. Anodes nanostructurées pour microbatteries 3D Li-ion. *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse*, 2009.
- [21] Larcher, D., Beattie, S., Morcrette, M., Edstrom, K., Jumas, J.-C. and Tarascon, J.-M. Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**(36), 3759-3772.

- [22] Tirado, J.L. Inorganic materials for the negative electrode of lithium-ion batteries: state-of-the-art and future prospects. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2003, **40**(3), 103-136.
- [23] Courtney, I.A. and Dahn, J.R. Key Factors Controlling the Reversibility of the Reaction of Lithium with SnO₂ and Sn₂ BPO 6 Glass. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, **144**(9), 2943-2948.
- [24] Goward, G.R., Nazar, L.F. and Power, W.P. Electrochemical and multinuclear solid-state NMR studies of tin composite oxide glasses as anodes for Li ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, **10**(5), 1241-1249.
- [25] Yang, J., Takeda, Y., Imanishi, N. and Yamamoto, O. Ultrafine Sn and SnSb_{0.14} Powders for Lithium Storage Matrices in Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999, **146**(11), 4009-4013.
- [26] Sandu, I., Brousse, T., Schleich, D.M. and Danot, M. SnO₂ negative electrode for lithium ion cell: in situ Mössbauer investigation of chemical changes upon discharge. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**(11), 4332-4340.
- [27] Mao, O., Dunlap, R.A., Courtney, I.A. and Dahn, J.R. In Situ Mössbauer Effect Studies of the Electrochemical Reaction of Lithium with Mechanically Alloyed Sn₂Fe. *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, **145**(12), 4195-4202.
- [28] Wang, X., Zhou, X., Yao, K., Zhang, J. and Liu, Z. A SnO₂/graphene composite as a high stability electrode for lithium ion batteries. *Carbon*, **49**(1), 133-139.
- [29] Xu, Y., Guo, J. and Wang, C. Sponge-like porous carbon/tin composite anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2013, **22**(19), 9562-9567.
- [30] Bazin, L., Mitra, S., Taberna, P.L., Poizot, P., Gressier, M., Menu, M.J., Barnabé, A., Simon, P. and Tarascon, J.M. High rate capability pure Sn-based nano-architected electrode assembly for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 2009, **188**(2), 578-582.
- [31] Choi, W., Lee, J.Y., Jung, B.H. and Lim, H.S. Microstructure and electrochemical properties of a nanometer-scale tin anode for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 2004, **136**(1), 154-159.
- [32] Yang, J., Wachtler, M., Winter, M. and Besenhard, J.r.O. Sub-Microcrystalline Sn and Sn-SnSb Powders as Lithium Storage Materials for Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999, **2**(4), 161-163.
- [33] Yang, J., Winter, M. and Besenhard, J.O. Small particle size multiphase Li-alloy anodes for lithium-ionbatteries. *Solid State Ionics*, 1996, **90**(1-4), 281-287.
- [34] Mukaibo, H., Momma, T. and Osaka, T. Changes of electro-deposited Sn-Ni alloy thin film for lithium ion battery anodes during charge discharge cycling. *Journal of Power Sources*, 2005, **146**(1-2), 457-463.
- [35] Kim, Y.-L., Lee, S.-J., Baik, H.-K. and Lee, S.-M. Sn-Zr-Ag alloy thin-film anodes. *Journal of Power Sources*, 2003, **119-121**(0), 106-109.
- [36] Kim, H. and Cho, J. Hard templating synthesis of mesoporous and nanowire SnO₂ lithium battery anode materials. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, **18**(7), 771-775.
- [37] Huang, J.Y., Zhong, L., Wang, C.M., Sullivan, J.P., Xu, W., Zhang, L.Q., Mao, S.X., Hudak, N.S., Liu, X.H., Subramanian, A., Fan, H., Qi, L., Kushima, A. and Li, J. In Situ Observation of the Electrochemical Lithiation of a Single SnO₂ Nanowire Electrode. *Science*, 2010, **330**(6010), 1515-1520.
- [38] Endlé, J. Etamage électrochimique. *Techniques de l'ingénieur*.
- [39] He, A.Q., Liu, Q. and Ivey, D.G. Electrodeposition of tin: a simple approach. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2008, **19**(6), 553-562.
- [40] Dey, A.N. Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 1971, **118**(10), 1547-1549.

- [41] Nguyen, B. Electrodeposition par courants pulsés. *Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux en milieu aqueux*, 1998, base documentaire : TIB359DUO(ref. article : m1627).
- [42] Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, **60**(2), 309-319.
- [43] Chevrier, V.L. and Ceder, G. Challenges for Na-ion Negative Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, **158**(9), A1011-A1014.
- [44] Komaba, S., Matsuura, Y., Ishikawa, T., Yabuuchi, N., Murata, W. and Kuze, S. Redox reaction of Sn-polyacrylate electrodes in aprotic Na cell. *Electrochemistry Communications*, 2012, **21**(0), 65-68.
- [45] Ellis, L.D., Hatchard, T.D. and Obrovac, M.N. Reversible Insertion of Sodium in Tin. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, **159**(11), A1801-A1805.
- [46] Beattie, S.D., Hatchard, T., Bonakdarpour, A., Hewitt, K.C. and Dahn, J.R. Anomalous, High-Voltage Irreversible Capacity in Tin Electrodes for Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, **150**(6), A701-A705.
- [47] Tamura, N., Ohshita, R., Fujimoto, M., Fujitani, S., Kamino, M. and Yonezu, I. Study on the anode behavior of Sn and Sn-Cu alloy thin-film electrodes. *Journal of Power Sources*, 2002, **107**(1), 48-55.
- [48] Komaba, S., Ishikawa, T., Yabuuchi, N., Murata, W., Ito, A. and Ohsawa, Y. Fluorinated Ethylene Carbonate as Electrolyte Additive for Rechargeable Na Batteries. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3**(11), 4165-4168.
- [49] Maranchi, J.P., Hepp, A.F. and Kumta, P.N. High Capacity, Reversible Silicon Thin-Film Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, **6**(9), A198-A201.
- [50] Wang, J.W., Liu, X.H., Mao, S.X. and Huang, J.Y. Microstructural Evolution of Tin Nanoparticles during In Situ Sodium Insertion and Extraction. *Nano Letters*, 2012.
- [51] Zhu, H., Jia, Z., Chen, Y., J. Weadock, N., Wan, J., Vaaland, O., Han, X., Li, T. and Hu, L. Tin Anode for Sodium-Ion Batteries Using Natural Wood Fiber as a Mechanical Buffer and Electrolyte Reservoir. *Nano Letters*, 2013.
- [52] Wu, L., Hu, X., Qian, J., Pei, F., Wu, F., Mao, R., Ai, X., Yang, H. and Cao, Y. A Sn-SnS-C nanocomposite as anode host materials for Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013.
- [53] Weadock, N., Bajwa, R., Barrett, C., Lockman, D., White, J. and Zager, M. Designing An η -Cu₆Sn₅ Alloy Anode for Sodium Ion Batteries. 2013.
- [54] Wang, Y., Su, D., Wang, C. and Wang, G. SnO₂@MWCNTs nanocomposite as a high capacity anode material for sodium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2013(0).
- [55] Su, D., Wang, C., Ahn, H.-J. and Wang, G. Octahedral Tin Dioxide Nanocrystals as High Capacity Anode Materials for Na-ion Batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013.
- [56] Su, D., Ahn, H.-J. and Wang, G. SnO₂@graphene nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries with superior electrochemical performance. *Chemical Communications*, 2013.
- [57] Liu, Y., Xu, Y., Zhu, Y., Culver, J.N., Lundgren, C.A., Xu, K. and Wang, C. Tin-Coated Viral Nanoforests as Sodium-Ion Battery Anodes. *ACS Nano*, 2013.
- [58] Xu, Y., Guo, J. and Wang, C. Sponge-like porous carbon/tin composite anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(19), 9562-9567.
- [59] Datta, M.K., Epur, R., Saha, P., Kadakia, K., Park, S.K. and Kumta, P.N. Tin and Graphite based Nanocomposites: Potential Anode for Sodium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 2012(0).

Chapitre 3

AV_4S_8 , des matériaux à grande capacité spécifique

Nous avons vu dans le chapitre 2 que les éléments chimiques qui semblaient les plus prometteurs dans le cadre d'une réaction électrochimique avec le sodium dans les batteries sodium-ion étaient l'étain, le plomb, le silicium et le soufre. Puis, après avoir réalisé des tests en batterie, nous avons constaté expérimentalement que les propriétés de l'étain et du silicium étaient plus faibles que celles attendues théoriquement, puisque, dans les conditions appliquées, le silicium ne réagissait pas avec le sodium et que l'étain avait une tenue en cyclage très limitée. Dans ce chapitre et le suivant, nous nous intéresserons au soufre et aux sulfures en tant que matériaux d'électrode pour batterie sodium-ion. C'est à travers les matériaux chalcogénures de la forme AV_4S_8 ($A=Ga, Ge$) que nous allons observer la réaction de sulfures avec le sodium. Dans une première partie, la famille des AV_4S_8 sera introduite. La synthèse et la mise en forme de ces matériaux seront également présentées. Dans une seconde partie, les résultats électrochimique de cette famille de matériaux à haute capacité spécifique seront exposés. Puis, dans une troisième partie, nous observerons le comportement électrochimiques de matériaux proches d' AV_4S_8 ou d'éléments faisant partie de sa composition, tels que le soufre, afin d'obtenir des informations sur le comportement électrochimique d' AV_4S_8 . Dans une quatrième partie, enfin, des propositions et tests d'optimisations du matériau ainsi qu'une utilisation de l'électrode en batterie complète seront présentés. Le chapitre suivant s'intéressera plus spécifiquement au mécanisme réactionnel lors de la réaction de l'électrode avec le sodium à l'aide, notamment, de différentes techniques de spectroscopie.

I) Le matériau AV_4S_8

La famille de matériaux AM_4X_8 ($A= Ga, Ge$; $M= V, Nb, Ta$ et $X= S, Se$) est étudiée au laboratoire depuis de nombreuses années concernant des applications pour des mémoires non volatiles. Certains matériaux de cette famille ont été testés au laboratoire dans des batteries lithium-ion par A. Renaud^[1].

1) Présentation du matériau AV_4S_8 ($A=Ga, Ge$)

Les composés AV_4S_8 ($A=Ga, Ge$) appartiennent à la famille de composés AM_4X_8 ($A= Ga, Ge$; $M= V, Nb, Ta$ et $X= S, Se$) qui a déjà été étudiée dans la littérature ^[2, 3],

principalement pour ses propriétés électriques [4-6]. En effet cette famille de matériaux présente un phénomène de transition résistive induite par pulse électrique et les études la concernant ont pour objectif la réalisation de mémoire non volatile à transitions résistives (RRAM : Resistive Random-Access Memory).

A température ambiante, les composés AV_4S_8 présentent une structure de type spinelle lacunaire. Celle-ci est représentée en Figure 54 à l'aide du logiciel Diamond^[7]. La structure spinelle lacunaire de ces composés dérive de la structure spinelle cubique AM_2X_4 avec une occupation ordonnée d'un site tétraédrique sur deux. (AV_4S_8 équivaut à $A_{0,5}\square_{0,5}V_2S_4$). Le passage à une structure lacunaire conduit à un abaissement de la symétrie et au passage du groupe d'espace de $Fd3m$ à $F\bar{4}3m$. Dans ces deux structures, le cation A, trivalent (Ga^{3+}) ou tétravalent (Ge^{4+}) est dans un environnement tétraédrique AS_4 et le cation V se trouve dans un environnement octaédrique VS_6 . Dans la structure spinelle lacunaire, le métal de transition se décale fortement selon la direction $[111]$ en partant du centre de l'octaèdre S_6 . Cela induit la formation de clusters tétraédriques V_4 dans lesquels les distances V-V sont très proches de celles rencontrées dans le vanadium métal. En effet, les distances entre les atomes dans le vanadium métal sont de 2,62 Å. Les distances V-V intra-cluster sont de 2,90 Å et 2,85 Å pour GaV_4S_8 et GeV_4S_8 respectivement. Les distances V-V inter-cluster sont de 3,94 Å et 3,98 Å.

Il existe donc dans les composés AM_4X_8 deux distances M-M, une courte à l'intérieur des clusters tétraédriques (d_{M-MC}) et une longue entre deux atomes M situés sur deux clusters voisins (d_{M-ML}). L'existence de ces clusters M_4 avec de faibles distances M-M a de grandes conséquences sur la structure électronique. De la même façon, deux distances M-X différentes sont présentes dans le composé (d_{M-XC} et d_{M-XL}). Le taux de clusterisation (T_c) et le taux de distorsion (T_d) de l'octaèdre MX_6 sont définis par les formules suivantes :

$$T_c = \frac{d_{MML}}{d_{MMC}} - 1 \qquad T_d = \frac{d_{MXL}}{d_{MXC}} - 1$$

Dans le cas de GaV_4S_8 et de GeV_4S_8 , les taux de clusterisation, très élevés, sont de 35,9 et 39,8% respectivement. Les taux de distorsion des octaèdres sont de 9,2 et 10,1 %^[8, 9]. La valence formelle des atomes de vanadium peut être calculée à l'aide d'un simple calcul dans la limite ionique, c'est à dire en considérant des ions Ga^{3+} , Ge^{4+} et S^{2-} . On obtient un degré d'oxydation de +3,25 dans le cas de GaV_4S_8 et de +3 dans le cas de GeV_4S_8 . Ces composés ont également la particularité de présenter des transitions structurales à basse température (42K et 33K)^[4]. Ce comportement ne sera pas développé ici.

Le dépôt du matériau sur couche mince, dans le cas de GaV_4S_8 , a également été réalisé par Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) puisque cette technique est maîtrisée à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel^[10, 11]. Pour cela une cible de GaV_4S_8 , a été montée sur une cathode magnétron dans une enceinte permettant d'atteindre une pression inférieure à 5.10^{-5} Pa. Le gaz utilisé est l'argon et le plasma est créé par une décharge électrique générée à l'aide d'une source radiofréquence. Le fait de maîtriser le dépôt du matériau sous la forme de couche mince est intéressant pour le cas où de futures applications en micro-batteries seraient envisagées. Le substrat utilisé est généralement du silicium dopé N. Cependant, un travail de contact électrique de ce matériau en couche mince à l'aide de plots d'or a également été réalisé sur ces couches^[12].

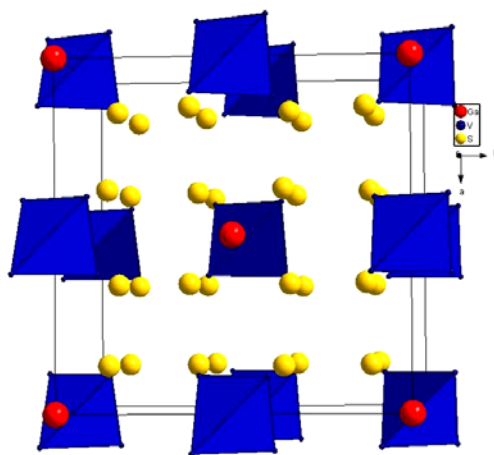


Figure 54 : Représentation à l'aide du logiciel Diamond de la structure cristallographique de GaV_4S_8 .

2) Synthèse et caractérisation du matériau

Les premières synthèses de poudre du composé GaV_4S_8 ont été réalisées par voie céramique à haute température en 1993^[13]. Il s'agit de la voie qui a été utilisée dans cette thèse. Les processus ont toutefois été optimisés depuis, notamment durant la thèse de Vincent Guiot^[9, 14]. Pour réaliser la synthèse des chalcogénures présentés, il faut chauffer les éléments chimiques qui ont été mélangés en proportions stœchiométriques et broyés finement. Afin de ne pas introduire d'oxygène ou d'autres éléments provenant de l'air, les éléments purs sont insérés dans un tube en silice scellé sous vide (10^{-2} mbar) et introduits dans un four tubulaire. Celui-ci suit un programme prédéterminé consistant pour GaV_4S_8 en une montée en température à 50°C/h , puis à un palier de 24 heures à 750°C et enfin en une descente en

température à la vitesse de 20°C/h (Figure 55). Le tube est ensuite ouvert à l'abri de l'air (en boîte à gants). Un diagramme de diffraction des rayons X permet de vérifier qu'un composé pur est obtenu. Lorsque le matériau n'est pas pur, un pastillage de la poudre et un nouveau recuit en tube scellé sont nécessaires, en ajoutant, si nécessaire, en petite quantité, certains éléments. Dans le cas de GaV_4S_8 , les caractéristiques de la synthèse sont une montée en température à 100°C/h jusqu'à 950°C , un palier de 24 heures puis une descente en température à 300°C/h . Un pastillage et un deuxième recuit (300°C/h , 700°C pendant 48h, 300°C/h , excédent de soufre : 0,8% en masse) sont nécessaires pour cette phase cristalline qu'il est difficile d'obtenir pure (présence de petites quantités de V_5S_8 et/ou Ga_2S_3). Notons que dans les fours tubulaires utilisés, bien qu'une vitesse de descente en température à 300°C par heure ait été programmée, la vitesse de descente en température effective a été moins rapide. En effet, en dessous de 500°C , le four est à l'arrêt total mais l'équilibre thermique avec l'environnement extérieur (20°C) nécessite une dizaine d'heures.

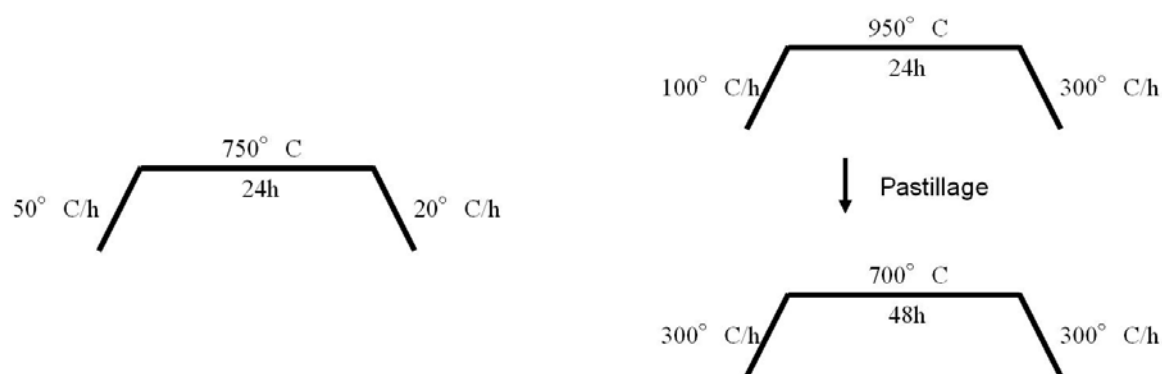


Figure 55 : Profil en température de la synthèse par voie céramique des matériaux GeV_4S_8 (à gauche) et GaV_4S_8 (à droite).

Une fois la poudre AV_4S_8 obtenue, elle est analysée par diffraction des rayons X et les diffractogrammes obtenus sont affinés à l'aide du logiciel Fullprof comme il est possible de le voir sur la Figure 56 ^[15].

La structure du matériau AV_4S_8 appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3M$. Il s'agit d'une maille cubique de type spinelle lacunaire. Les diffractogrammes obtenus pour GeV_4S_8 montrent, après affinement, une phase cristallisée pure, avec un paramètre de maille $a=9,6548(1) \text{ \AA}$ (valeur de la littérature : $9,665 \text{ \AA}$ ^[8]). En revanche, comme il a déjà été évoqué plus haut, la phase GaV_4S_8 est difficile à obtenir de façon pure. Ainsi, dans certains cas, à la

phase correspondant à GaV_4S_8 , qui a un paramètre de maille de 9,6604(1) Å (valeur de la littérature : 9,661 Å^[16]), s'ajoute une impureté. Cette impureté, qui a également été affinée est Ga_2S_3 (ICSD : 01-084-1440). La légère quantité d'impureté Ga_2S_3 varie selon la synthèse. Les coefficients Rp et Rwp pour les affinements présentés ont pour valeur 14,5 et 13,8 respectivement dans le cas de GaV_4S_8 et 14,2 et 15,5 dans le cas de GeV_4S_8 .

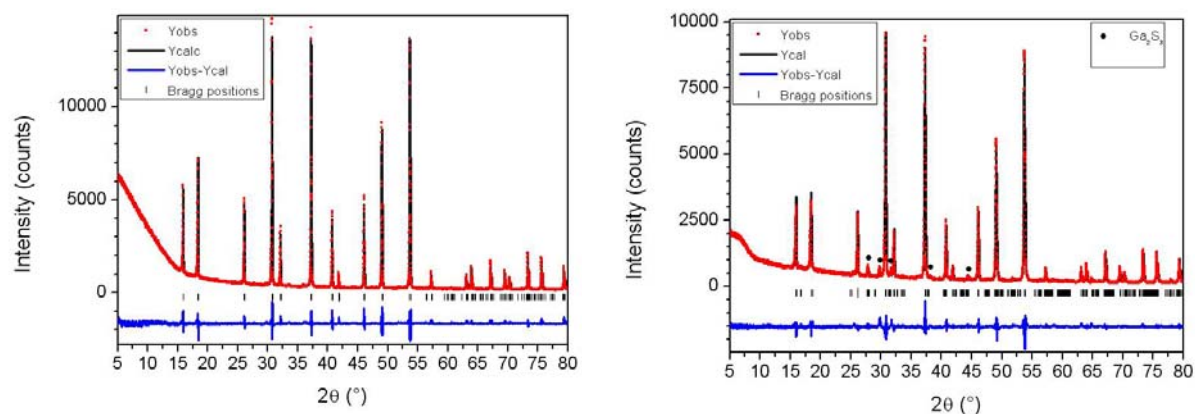


Figure 56 : Diagramme de diffraction des rayons X des poudres de GeV_4S_8 (à gauche) et GaV_4S_8 (à droite) et Full Pattern Matching associé. Les indexations des deux phases AV_4S_8 sont présentées en annexe 3.

Également, des clichés au MEB permettent de connaître les caractéristiques morphologiques de celle-ci. La Figure 57 représente la poudre de GaV_4S_8 (à gauche) et de GeV_4S_8 (à droite) à l'échelle du micromètre.

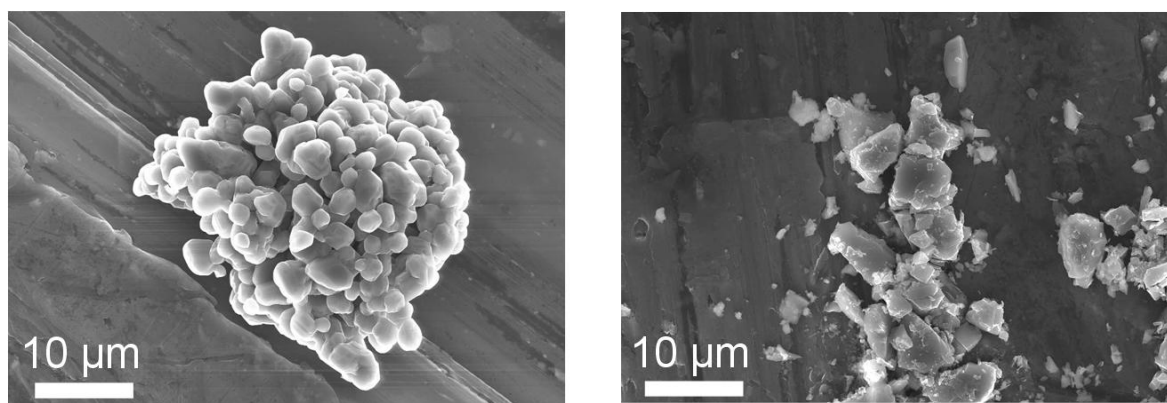


Figure 57 : Image MEB de poudre de GeV_4S_8 (à gauche) et de GaV_4S_8 (à droite)

Les grains de GaV_4S_8 ont une morphologie sans forme bien définie avec des tailles de grain variant entre 0,5 et 6 μm . Les cristaux de GeV_4S_8 , quant à eux, présentent une taille de l'ordre de 2 μm et sont rassemblés en agglomérats d'environ 30 μm de diamètre.

Le cliché MET d'un grain de poudre de GaV_4S_8 , présenté en Figure 58, permet d'observer effectivement la bonne cristallinité des grains à cette échelle.

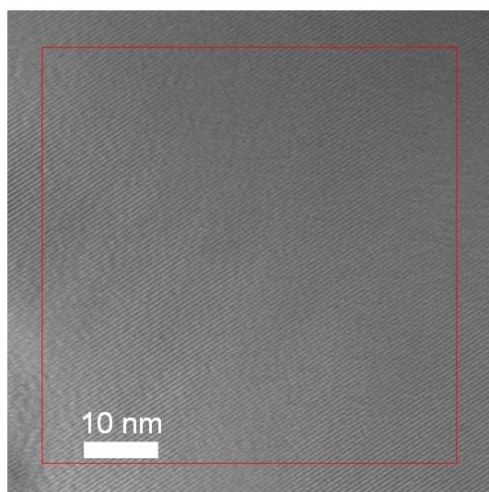


Figure 58 : Cliché MET d'un grain de poudre de GaV_4S_8 .

Une figure de diffraction a été réalisée, et en effectuant un calcul de distance dans l'espace réciproque, il est possible d'obtenir la distance entre les plans cristallographiques. Ce calcul, qui a été réalisé sur la zone représentée ici par un carré rouge, donne une valeur interplan de 6,1 Å. Or, si l'on se fie à la littérature, la valeur de la raie [111] de GaV_4S_8 est de 5,6 Å^[6]. A l'erreur expérimentale près, la valeur trouvée est donc bien cohérente avec la valeur théorique. L'excellente qualité cristalline de GaV_4S_8 est cohérente avec les observations qui avaient déjà été effectuées dans la littérature^[6].

3) Préparation de l'électrode composite

Afin d'obtenir une cohésion mécanique et électronique, stable lors des sodiations et désodiations, une électrode composite est réalisée. Pour cela, un dépôt liquide sur collecteur de cuivre du matériau au sein d'une encre contenant des additifs non électroactifs est effectué. Il est donc réalisé un mélange contenant le matériau actif (AV_4S_8), du carbone conducteur

(super P Conductive Carbone Black de chez TIMCAL[®]) et un liant : le polyfluorure de vinylidène (PVDF Kinard 2801, Atochem[®]) dont le rôle est de garantir la cohésion mécanique de l'ensemble. Les proportions massiques choisies, après la réalisation de quelques tests d'optimisation, sont 75% de matériau actif, 15% de carbone conducteur et 10% de PVDF. Ces différents éléments sont mélangés dans un solvant, le N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Dans le cas du matériau étudié, quelques expériences de broyage de l'encre à l'aide d'un broyeur planétaire ont été réalisées. Celui-ci n'a pas montré de grandes améliorations dans les caractéristiques électrochimiques du matériau à faible nombre de cycles. Cela est peut-être dû au fait que le matériau actif n'est pas un fort isolant. En effet, il s'agit d'un isolant de Mott « fragile » ayant un gap de Mott-Hubbard de l'ordre de 0,1 eV. Il a donc été décidé, en routine, de ne pas utiliser de broyeur planétaire. Les constituants de l'encre sont simplement mélangés à l'aide d'un agitateur magnétique. Une série d'expériences autour du broyage permettrait certainement, dans le futur, une optimisation des caractéristiques du matériau. L'encre est ensuite déposée directement sur des pastilles de cuivre à l'aide d'une pipette. La quantité déposée est de l'ordre de 0,1 mL/cm². A la suite de cela, un protocole de séchage de l'électrode est déterminé. Dans le cas du matériau étudié, des tests d'évaporation du solvant sous vide ont montré un problème de tenue mécanique de l'électrode. L'évaporation du solvant à température et pression ambiantes sous atmosphère d'argon s'est avérée être une solution simple et efficace. Le seul inconvénient de ce séchage étant qu'il prend plusieurs jours. Ici encore, des tests supplémentaires seraient nécessaires afin d'obtenir une meilleure porosité des électrodes^[17] et une évaporation plus efficace tout en maintenant une cohésion mécanique de l'électrode. Les différentes étapes présentées ci-dessus sont résumées sur le schéma de la Figure 59.



Figure 59 : Schéma de principe de réalisation des électrodes de AV_4S_8 ^[18].

Notons enfin que toutes les manipulations sont effectuées à l'abri de l'air et sous atmosphère d'argon (en boîte à gant ou dans des dispositifs adaptés). Le pressage de l'électrode peut avoir un rôle sur la porosité et les connexions électroniques et donc sur les caractéristiques électrochimiques de l'électrode. Des expériences de pressage de l'électrode

ont donc été effectuées. Cependant, celles-ci ont été réalisées à l'air libre et n'ont pas montré d'améliorations significatives des performances de l'électrode. Par conséquent, cette étape du processus n'a pas été réalisée par la suite en routine. Les différents paramètres de mise en forme qui ont été présentés ici ne sont pas optimisés pour le matériau et quelques séries de tests supplémentaires permettraient certainement un gain substantiel en capacité initiale et une meilleure tenue en cyclage du matériau. Les électrodes obtenues par cette méthode ont des masses typiques comprises dans la gamme $1\text{-}5\text{ mg/cm}^2$, soit une masse de matière active appartenant à la gamme $0,75\text{-}3,75\text{ mg/cm}^2$.

II) Les matériaux AV_4S_8 : tests en batterie

Les électrodes sont ensuite assemblées en batterie comme il a été expliqué dans le chapitre 2 partie III) 1). Pour rappel, l'électrolyte utilisé est composé de $NaClO_4$ dans du PC à une concentration de 1 mol/L . Pour les différents calculs électrochimiques concernant GaV_4S_8 , la faible quantité d'impureté (Ga_2S_3) a été négligée.

1) Cyclage des batteries

La Figure 60 représente le profil de potentiel de GeV_4S_8 et GaV_4S_8 pour les trois premières décharges et les deux premières charges en mode galvanostatique et pour un régime de $C/20$ à température ambiante. Ce régime correspond à $0,8$ sodium en 1 heure en se basant sur une réaction complète de 16 sodium par unité formulaire de matériau. Cela correspond à un courant imposé de 100 mA/g environ.

Dans les exemples typiques présentés ici, les limites de potentiels ont été fixées à $2,0\text{ V}$ en fin de charge et $0,2\text{ V}$ en fin de décharge. Le choix du potentiel de coupure à $0,2\text{ V}$ est expliqué dans la partie II)-3)-c. Avant la première décharge, le potentiel moyen de chacune de ces électrodes se trouve entre $2,0$ et $2,5\text{ V}$. Un potentiel légèrement supérieur (jusqu'à 3 V) est parfois constaté. Ce potentiel diminue légèrement au cours du temps puisque au bout de 20 jours en OCV, une électrode atteint un potentiel inférieur à 2 V , traduisant la présence d'une légère autodécharge à haut potentiel. Aucune influence du potentiel de départ n'a été observée sur les cyclages consécutifs.

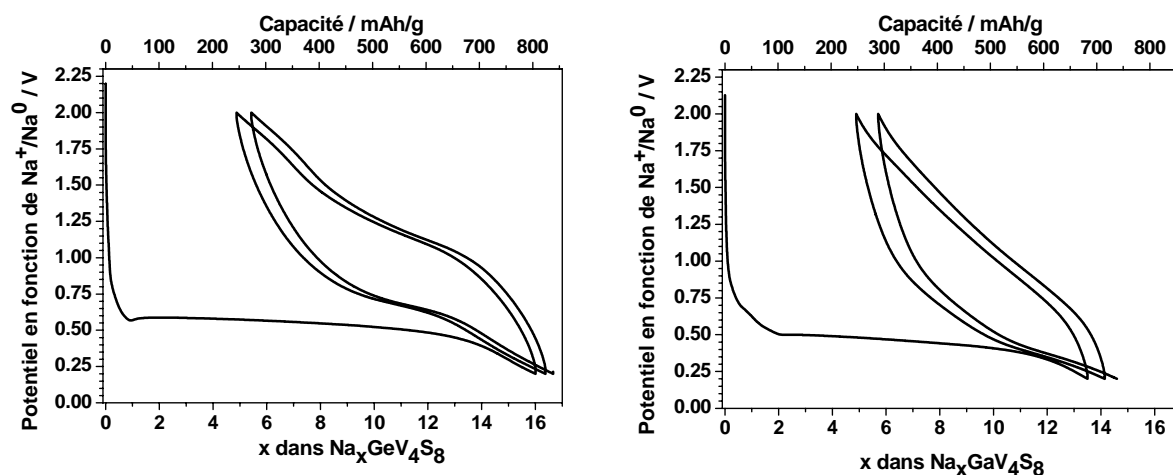


Figure 60 : Courbe typique du potentiel en fonction de la composition pour une cellule $\text{Na}/\text{GeV}_4\text{S}_8$ (à gauche) et pour une cellule $\text{Na}/\text{GaV}_4\text{S}_8$ (à droite) déchargée et chargée entre 0,2 et 2,0 V à un régime de $C/20$ (0,8 sodium en 1 heure).

Les électrodes sont composées à 75% en masse de AV_4S_8 , à 15% en masse de carbone et à 10% de liant (PVDF). L'équivalence en nombre de mole est de $0,14 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de matériau actif et de $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de carbone par gramme d'électrode. En considérant la réaction électrochimique du sodium avec le carbone dans la littérature^[19] (voir chapitre 1), il est possible d'envisager le carbone présent dans les électrodes composites comme responsable pour au maximum 7 % de la réaction électrochimique, soit 1 sodium dans l'échelle utilisée sur la Figure 60. La réaction du sodium avec le carbone seul a été étudiée électrochimiquement et une voltampérométrie cyclique est présentée en annexe 4. Cette réaction avec le carbone s'effectue principalement sous 1 V et le pic de décharge se situe à environ 0,4 V lors de la première décharge, c'est à dire à la fin du premier plateau de décharge de la Figure 60. La proportion en carbone étant de 15% en masse dans l'électrode, la part du carbone dans la capacité spécifique est d'environ 30 mAh/g. lors de la première décharge et d'environ 10 mAh/g durant les charges et décharges suivantes. Cette faible réaction du sodium avec le carbone est par conséquent très difficile à identifier sur les courbes correspondant à l'électrode composite.

Les courbes obtenues pour les deux matériaux sont similaires pour un grand nombre de caractéristiques. Tout d'abord, l'allure générale comprend une première décharge, avec un long palier, très différente des charges et décharges suivantes dans les deux cas. De plus, le nombre de sodium réagissant durant la première décharge et durant les cycles suivants de façon réversible sont comparables, tout comme les potentiels de réaction.

Toutefois, des différences sont également observées, c'est pourquoi un commentaire approfondi des deux courbes, effectué ici en parallèle, est nécessaire.

Dans le cas de GeV_4S_8 , durant la première décharge de l'électrode, le potentiel commence par diminuer subitement jusqu'à la valeur de potentiel d'environ 0,9 V. A la suite de cela, une pente moins abrupte est observée jusqu'à 0,6 V où un plateau démarre après la réaction de environ 1 sodium. Avant ce plateau, une légère surtension est observée, conduisant brièvement le potentiel jusqu'à 0,55 V. Le long plateau qui s'ensuit correspond à une insertion de plus de 12 sodium. Partant de 0,6 V, le potentiel associé à ce plateau descend lentement jusqu'à 0,5 V. Enfin, le potentiel connaît de nouveau une accélération de variation au delà de ce plateau. Cette sortie de plateau, qui s'étale encore sur 3 sodium approximativement, se termine dans le cas discuté ici, lorsque le potentiel atteint la valeur de 0,2 V. Au total, 16 atomes de sodium réagissent avec l'unité formulaire de la structure de GeV_4S_8 , ce qui représente une capacité spécifique de 810 mAh/g.

Pour GaV_4S_8 , après une diminution subite du potentiel, la transition vers le premier plateau de réduction est moins abrupte et le plateau démarre à 0,5 V après une réaction de 2 sodium et sans surtension. Ce plateau descend lentement jusqu'à 0,4 V pour 10 sodium ayant réagi. Comme dans le cas de GeV_4S_8 , le potentiel connaît alors une accélération de variation se terminant au potentiel de coupure de 0,2 V. La capacité spécifique lors de la première décharge est ici de 683 mAh/g.

La Figure 61 représente la courbe de capacité incrémentale obtenue pour les deux électrodes.

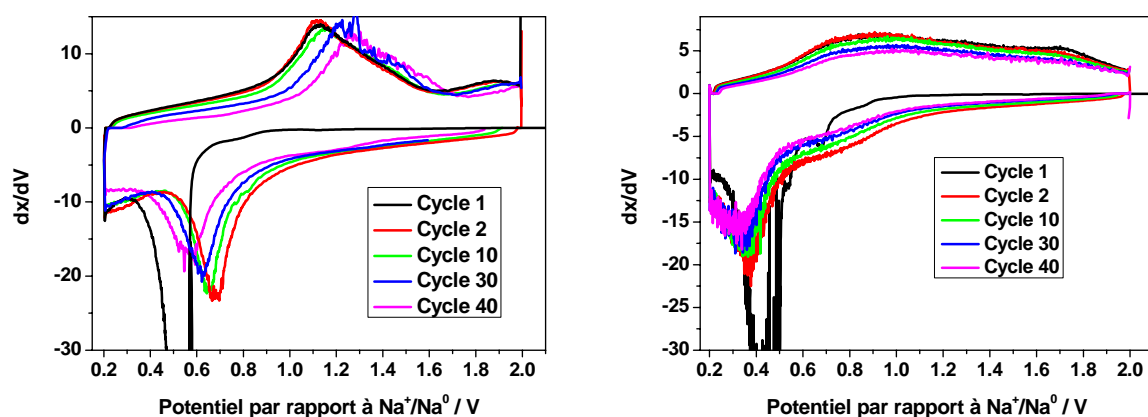


Figure 61 : dx/dV en fonction du potentiel pour certains des premiers cycles de la cellule $\text{Na/GeV}_4\text{S}_8$ (à gauche) ou $\text{Na/GaV}_4\text{S}_8$ (à droite) ayant cycle entre 0,2 et 2,0 V à un régime de $C/20$ (0,8 sodium en 1 heure). Le pic à 0,5 V de la première décharge est tronqué pour des raisons de visibilité du reste de la figure.

Pour ce qui est de la première décharge, représentée ici par la courbe noire, on observe un pic correspondant au premier plateau ayant une valeur maximum pour 0,59 V et s'étendant de 0,58 à 0,45 V pour GeV_4S_8 . Avant ce pic, dans le sens de la réduction (droite vers gauche, dx/dv négatif), on observe un petit sursaut à partir de 0,85 V et centré sur 0,8 V.

Dans le cas de GaV_4S_8 , le pic correspondant au premier plateau se situe entre 0,5 et 0,38 V approximativement pour un maximum de 0,49 V. Cela est en cohérence avec ce qui a été décrit à l'aide de la Figure 60. Avant ce pic important, il est possible d'observer un pic d'intensité moindre à 0,7 V.

Lors de la première charge, et pour les deux matériaux, les courbes de la Figure 60 présentent une allure complètement différente de celles qui avait été obtenues lors de la décharge. Ce comportement est typique des réactions de conversion^[20]. Au début de la charge, pour GeV_4S_8 , le potentiel augmente rapidement, car peu d'atomes de sodium sont ôtés du matériau. A la suite de cela, la courbe de charge s'incurve doucement jusqu'à 0,9 V puis plus intensément jusqu'à 1,3 V. Il s'agit du palier de la charge représenté sur la Figure 61 par un pic centré sur 1,12 V. Ce palier n'est pas horizontal sur la Figure 60, ce qui correspond à un pic large sur la Figure 61. En observant la forme du pic à 1,12 V, on constate qu'il est fortement asymétrique. Un second pic est très certainement présent pour un potentiel d'environ 1,4 V. Au-delà de 1,75 V, un autre pic d'oxydation, d'intensité moindre, apparaît. Celui-ci est certainement dû à l'oxydation de l'élément soufre (voir partie III-2-a de ce chapitre). Au total, le matériau a réagi, en charge, avec approximativement 11 ions sodium par unité formulaire, ce qui correspond à une capacité réversible de 563 mAh/g. A la fin du premier cycle, il est donc constaté une irréversibilité importante par rapport à la première décharge. 70 % de la capacité en première décharge est conservée lors de la première charge. Cette valeur est plus faible que les 77% de capacité conservés entre la première décharge et la première charge que présentent certaines publications sur l'étain par exemple^[21]. Cependant, comme il est montré plus loin, cette valeur est conservée durant plusieurs dizaines de cycles (65% au trentième cycle) contrairement à la même électrode d'étain (63% dès la deuxième décharge).

Dans le cas de GaV_4S_8 , en première charge, il n'y a pas de palier net. Il est tout de même possible de parler de pseudo-palier car une double inflexion au minimum de la courbe est observable sur une grande gamme de potentiel. Ainsi, sur la Figure 61, une contribution, située sur la longueur de la charge complète indique une réactivité sur toute la gamme de potentiel. On peut toutefois, distinguer deux maxima, à 0,9 et 1,7 V. La capacité obtenue lors

de la première charge est de 436 mAh/g, ce qui correspond à une irréversibilité lors du premier cycle de 36%.

La courbe correspondant à la décharge suivante ressemble plus à la courbe de la première charge qu'à celle de la première décharge. Pour GeV_4S_8 , après une diminution rapide du potentiel, le pseudo-palier apparaît pour une valeur de potentiel de 0,68 V. On remarquera que ce pic a une hauteur plus importante et une largeur à mi-hauteur moindre que le pic principal de la première charge. C'est le signe d'une cinétique de réaction plus importante ayant lieu dans une gamme de potentiel moins étendue.

Pour GaV_4S_8 , un pseudo-palier à approximativement 0,4 V est observé, encore une fois, donc, à un potentiel plus bas que celui observé pour GeV_4S_8 . Il faut également noter une légère contribution à 0,7 V.

Pour GeV_4S_8 , le potentiel à mi-charge est de 1,2 V et le potentiel à mi-décharge est de 0,69 V. La différence de potentiel entre le potentiel à mi-charge et celui à mi-décharge est donc de 0,5 V. Dans le cas de GaV_4S_8 , le potentiel à mi-charge et le potentiel à mi-décharge sont respectivement de 1,15 V et 0,52 V, soit une différence de potentiel de 0,63 V.

Le tableau 1 permet de résumer les valeurs de potentiel pour lesquels un pic est présent sur la courbe de capacité incrémentale durant le cyclage.

	GeV_4S_8	GaV_4S_8
Décharge 1	(0,8) ; 0,59	(0,7) ; 0,49
Charge 1	1,12 ; (1,4)	0,9 ; 1,7
Décharge 2	0,68	(0,7) ; 0,4
Potentiel à mi-charge	1,2	1,15
Potentiel à mi-décharge	0,69	0,52

Tableau 1 : Bilan des valeurs de potentiels de réaction de GeV_4S_8 et GaV_4S_8 avec le sodium. Entre parenthèse, les valeurs correspondant à de petits pics ou des pics supposés sur la courbe de capacité incrémentale.

Pour les deux matériaux, les courbes de cyclage suivantes, tant en charge qu'en décharge, ont une allure similaire aux courbes correspondant à la première charge et à celles de la seconde décharge. Au fil des cyclages, toutefois, les pics des courbes de la Figure 61 diminuent en intensité. Cela implique que le nombre de sodium réagissant avec le matériau

diminue. Ainsi, la valeur de la capacité spécifique du matériau passe progressivement de 563 mAh/g à la fin de la première charge à 487 mAh/g à la fin de la trentième charge (baisse de 13%) pour GeV_4S_8 et de 436 mAh/g à 346 mAh/g pour GaV_4S_8 (baisse de 21%)(Figure 62). Hormis pour le premier cycle, l'efficacité coulombique est maintenue au dessus de 95 % pour GeV_4S_8 . Dans le cas de GaV_4S_8 , après une dizaine de cycles entre 93 et 95 %, l'efficacité coulombique est également maintenue au delà de 95 % sur vingt cycles. Le rendement faradique de ces matériaux peut être considéré comme faible au premier abord. Il est toutefois important de rappeler que peu de tests d'optimisation ont été réalisés sur l'électrolyte et dans la partie mise en forme et que quelques séries d'expériences permettraient certainement d'augmenter ce rendement faradique de façon importante. Les réactions non réversibles impliquées n'ont pas été mises en évidence durant ce travail de thèse.

Ainsi, bien que présentant de nombreuses similitudes, les matériaux GaV_4S_8 et GeV_4S_8 ont chacun leur particularités. GeV_4S_8 se distingue par une capacité spécifique légèrement supérieure et la présence de paliers mais ce matériau a un potentiel à mi-charge de 1,2 V, quand celui de GaV_4S_8 est de 1,15 V.

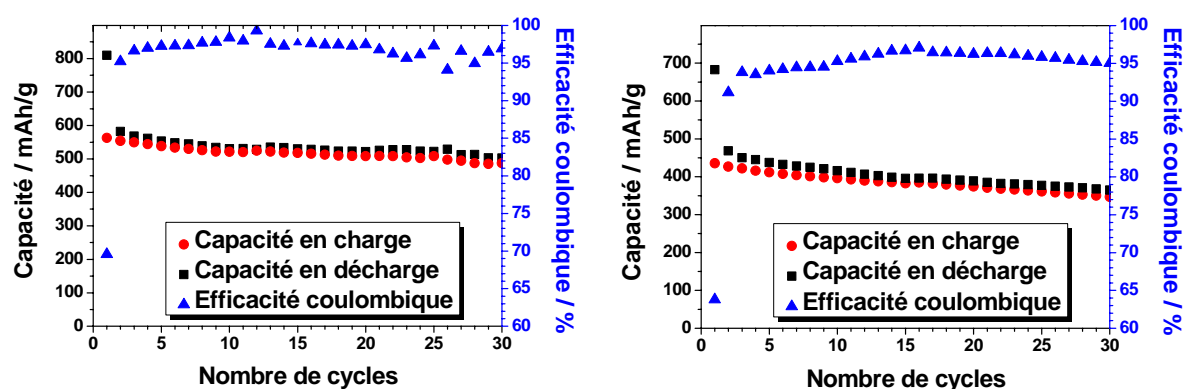


Figure 62 : Capacité spécifique en charge et en décharge et efficacité coulombique en fonction du nombre de cycle pour les cellules $\text{Na}/\text{GeV}_4\text{S}_8$ (à gauche) et $\text{Na}/\text{GaV}_4\text{S}_8$ (à droite). Les potentiels de coupure sont de 0,3 V en réduction et de 2,0 V en oxydation.

La polarisation des matériaux augmente durant le cyclage puisque les pics en réduction se décalent vers les bas potentiels durant les cycles successifs et que ceux en oxydation se décalent vers les hauts potentiels.

Les profils de décharge et de charge se décalent au fur et à mesure des cycles vers une valeur importante d'atomes de sodium par unité formulaire (Figure 63).

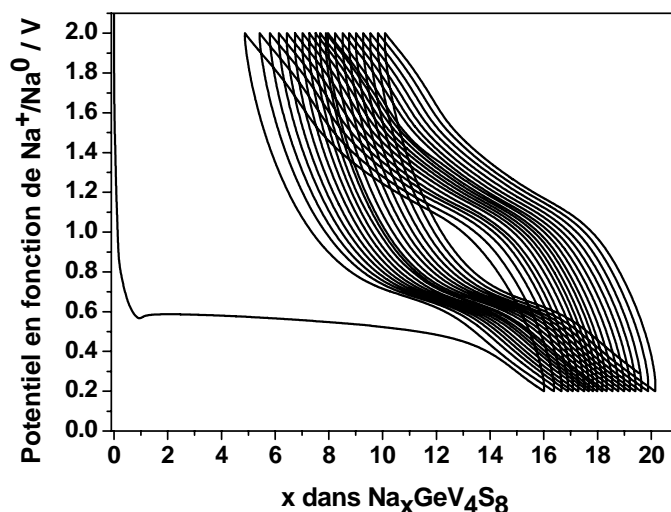


Figure 63 : 20 premiers cycles galvanostatiques pour une cellule Na/GeV_4S_8 déchargée et chargée entre 0,2 et 2,0 V à un régime de $C/20$ (0,8 sodium en 1 heure).

Cela implique qu'un nombre plus important de sodium réagit durant la réduction que durant l'oxydation, comme il est possible de le conclure des valeurs de capacités de la Figure 62. Cela est certainement associé à des réactions parasites avec l'électrolyte. Celui-ci piège une partie du sodium durant la réduction et la quantité de sodium en décharge augmente progressivement durant les cycles successifs. Il peut également s'agir d'une consommation d'électron selon une réaction ne mettant pas en jeu le sodium.

Il est également intéressant de comparer les mesures électrochimiques en mode galvanostatique obtenues dans les batteries lithium-ion et celles qui ont été obtenues avec le même matériau dans les batteries sodium-ion.

La Figure 64 présente une comparaison des deux systèmes dans le cas de GaV_4S_8 .

Pour la première figure, les mêmes potentiels de coupures ont été utilisés. Il est constaté un plateau lors de la première décharge démarrante pour un nombre d'alcalins plus important dans le cas de la batterie à ions lithium. Après cela, une grande similarité du nombre d'atomes d'alcalins réagissant et des potentiels associés est observée entre les deux courbes lors de la première décharge. La translation entre les deux courbes de 0,3 V environ, particulièrement visible au niveau du plateau de la première décharge, correspond à la différence entre les électrodes de références qui sont Na^+/Na^0 dans un cas et Li^+/Li^0 dans l'autre (0,33 V).

La batterie semblant, dans le cas de la courbe galvanostatique correspondant au lithium, atteindre le potentiel de coupure en oxydation durant un plateau, une deuxième batterie a été réalisée.

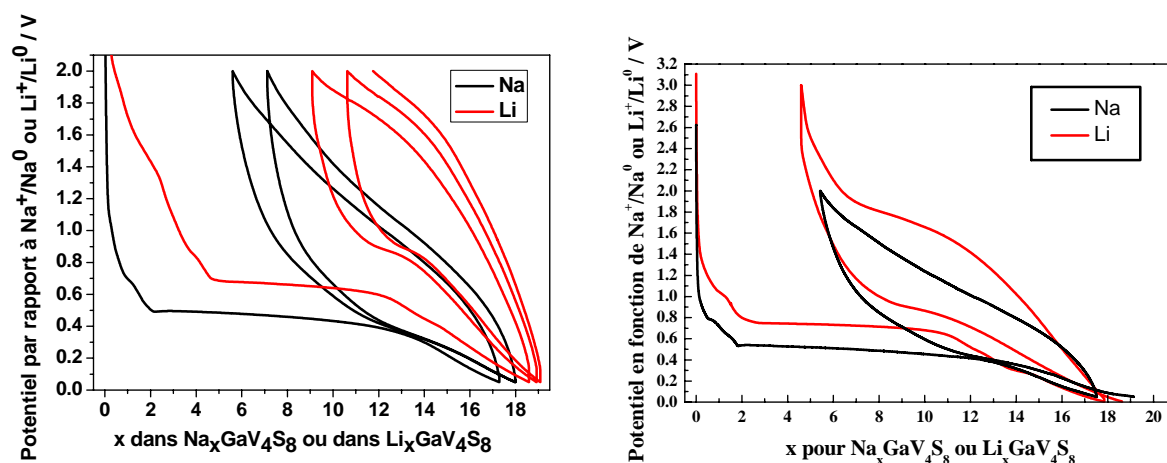


Figure 64 : Courbe typique du potentiel en fonction de la composition en alcalin pour un régime de C/20 (0,8 atomes de sodium ou lithium en 1 heure). Le matériau d'électrode positive est GaV_4S_8 . Les potentiels de coupure ont été choisis à 0,05 V et 2 V pour la figure de gauche. Afin d'observer le mécanisme lié au lithium dans son intégralité, la figure de droite présente un potentiel de coupure en oxydation de 3 V pour la courbe galvanostatique obtenue en batterie lithium-ion. Les deux courbes obtenues en batterie lithium-ion ne sont pas parfaitement équivalentes. Cela est principalement lié à l'incertitude sur le grammage des électrodes. Cet aspect est développé dans la partie II-3-a de ce chapitre.

Pour la figure de droite, le potentiel de coupure d'oxydation de la batterie lithium-ion a été choisi à 3 V afin de mieux observer la réaction dans son intégralité. Notons que les paliers (hors première décharge) sont beaucoup plus visibles dans le cas où les ions lithium sont utilisés. Les pics correspondant à la figure dx/dV associée à cette courbe montrent, pour la batterie lithium-ion, un potentiel moyen de 0,65 V pour le premier palier, un potentiel de charge de 1,9 V et un potentiel de réduction en deuxième décharge de 0,88 V. L'allure de la courbe obtenue en batterie lithium-ion ressemble plus à la courbe obtenue avec GeV_4S_8 en batterie sodium-ion qu'à celle obtenue pour GaV_4S_8 .

La Figure 65 présente sur un même graphique la courbe du matériau GeV_4S_8 ayant réagi en batterie sodium-ion et en batterie lithium-ion.

Le palier de première décharge des deux courbes semble présenter la même valeur de potentiel (à 0,3 V près, correspondant à la différence de potentiel entre les deux références). En revanche, le potentiel de palier est atteint pour un temps de réaction plus long dans le cas de la batterie lithium-ion. Dans cette gamme de potentiel, le nombre d'alcalins réagissant réversiblement est beaucoup plus faible dans le cas de la batterie lithium-ion, proportionnellement au nombre d'alcalins ayant réagi en première décharge.

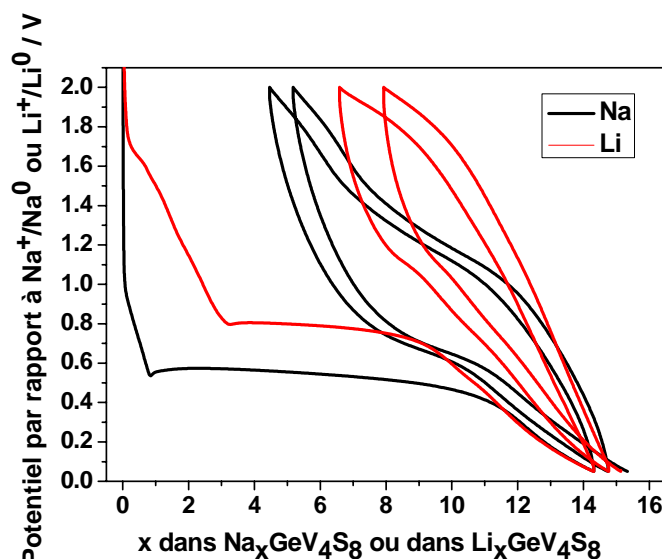


Figure 65 : Courbe typique du potentiel en fonction de la composition en alcalin pour un régime de C/20 (0,8 atomes de sodium ou lithium en 1 heure). Les potentiels de coupure ont été choisis à 0,05 V et 2 V. Le matériau d'électrode positive est GeV_4S_8 . Afin de comparer l'allure des courbes, la courbe correspondant au lithium a été normalisée sur celle correspondant au sodium afin que leur abscisse en fin de première décharge soit la même.

Le principal enseignement de ces comparaisons de la réaction électrochimique des matériaux AV_4S_8 en batterie sodium-ion et en batterie lithium-ion est que le matériau réagit de façon assez similaire lors de la première décharge puis différemment, selon l'élément alcalin, lors des charges et décharges suivantes. Ainsi, Le potentiel correspondant au palier de première décharge est situé 0,3 V plus haut dans le cas de la batterie lithium-métal, ce qui correspond à la différence de potentiel entre les deux références et donc à un comportement identique dans le cadre d'un mécanisme de réaction similaire entre les deux alcalins. Puis, lors des charges et décharges suivantes, les potentiels d'oxydation et de réduction sont augmentés d'une valeur de potentiel plus importante (0,4 et 0,6 V pour GaV_4S_8 et 0,5 à 0,7 V pour GeV_4S_8) et la courbe présente une allure différente avec des paliers plus fortement marqués dans le cas de la batterie lithium-ion pour GaV_4S_8 et plus faiblement marqués dans le cas de GeV_4S_8 .

2) Observation des électrodes par microscopie et EDX

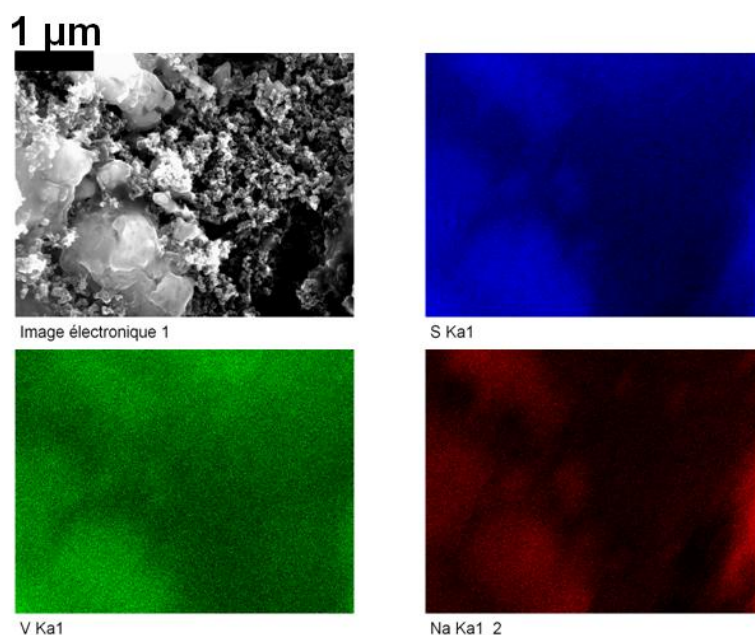


Figure 66 : Cartographie EDX obtenue au MEB d'un échantillon de GaV_4S_8 après une décharge complète. En haut à gauche : l'image originale, en haut à droite une cartographie de l'élément soufre, en bas à gauche, une cartographie de l'élément vanadium et en bas à droite une cartographie de l'élément sodium. L'intensité de la couleur dans l'image est fonction de la proportion en élément.

Des cartographies EDX des échantillons ont été réalisées au MEB afin de connaître l'agencement spatial des différents éléments à la fin de la décharge. Une de ces cartographies est représentée Figure 66. Sur le cliché MEB (en haut à gauche), il est observé des grains de matériaux (principalement à gauche) ainsi que le carbone et le liant (plutôt sur la droite du cliché). La taille des grains observée est cohérente avec celle qui était constatée lors du passage au MEB avant la préparation de l'encre puisque les grains semblent inclus dans la gamme de dimension 0,5-6 μm . Les grains ne se disloquent donc pas à l'échelle de l'observation durant la première décharge. La cartographie EDX qui a été réalisée par balayage de la zone représentée par le cliché a permis de faire ressortir des clichés monocolores dans lesquels la quantité en élément est représenté par des variations de l'intensité de cette couleur sur fond noir. Ainsi, une couleur intense est synonyme d'une présence importante de l'élément. Cette cartographie a été réalisée sur le sodium, le

vanadium, le soufre et le gallium. Pour des raisons de lisibilité, le gallium n'a pas été représenté sur la Figure 66. Il est tout d'abord possible de constater que les éléments vanadium et soufre se trouvent être abondamment situés dans les mêmes zones spatiales. Ces zones correspondent, de plus, à celles laissant apparaître des grains dans le cliché MEB original. La cartographie du gallium donne des résultats similaires par rapport aux deux autres éléments en ce qui concerne la localisation des fortes abondances. Enfin, en observant la cartographie réalisée pour l'élément sodium, on constate que les mêmes zones ont une forte intensité. Cela permet de conclure que le sodium a bien réagi dans les zones des grains de GaV_4S_8 et qu'une séparation de phase à l'échelle du micromètre n'existe pas dans les électrodes.

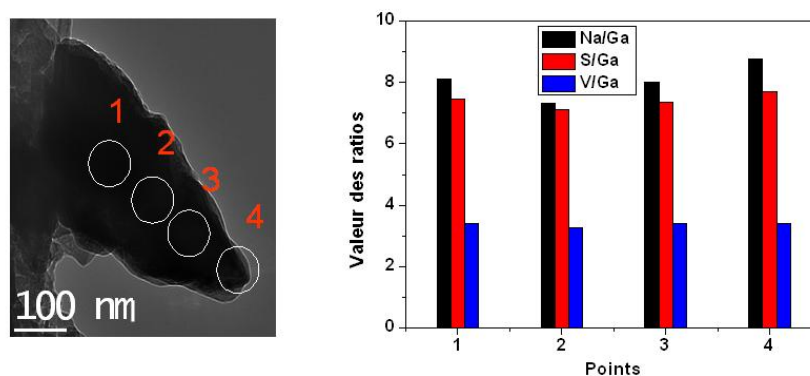


Figure 67 : Ratio élément/gallium de composition obtenu au MET à l'aide d'une sonde EDX du matériau en fin de décharge en différents points dans un grain de GaV_4S_8 et cliché du grain associé.

Des échantillons de GaV_4S_8 ont également été observés au microscope électronique en transmission. Le cliché de la Figure 67 représente un grain ayant subi une décharge dans une batterie sodium-métal. L'objectif, ici, est de vérifier la distribution spatiale des différents éléments à une échelle d'une cinquantaine de nanomètres. Les ratios des proportions des éléments, avec le gallium en dénominateur, ont donc été réalisés en différentes zones d'un même grain. Constatons tout d'abord que, bien que l'électrode ait été arrêtée en fin de décharge, le nombre de sodium observé dans ce grain ne représente qu'environ 8 sodium, ce qui correspond seulement à la moitié de la valeur qui était attendue en cas de réaction totale du matériau avec le sodium en comparaison avec les données électrochimiques (16 sodium). Bien que cette valeur particulière soit extrêmement basse, il a été courant de constater au MET des valeurs de sodiation se situant entre 10 et 16 sodium dans le cas de GaV_4S_8 en fin de décharge (voir Chapitre 4, partie II-3). Aucune tendance ne se dégage et le grain montre une

concentration spatiale homogène des différents éléments, et surtout du sodium, à une échelle de 30 nm.

Les analyses EDX ont permis de localiser la présence du sodium dans l'encre, et l'imagerie a permis de contrôler l'allure de l'encre et des grains de matériaux après réaction en batterie. Le mélange observé dans l'encre est similaire à celui qui a été observée avant cyclage. Le sodium est surtout localisé au niveau des grains. Les grains de matériaux sont de taille et de morphologie similaires avant cyclage et après la première décharge. D'après la microscopie électronique en transmission, après la décharge, les éléments dans les grains sont mélangés intimement et de façon uniforme.

3) Influence de quelques paramètres expérimentaux

a) Irrégularité de la courbe typique de potentiel en fonction de la réaction avec le sodium

Durant les tests électrochimiques qui ont été réalisés, une variabilité du nombre de sodium par unité formulaire ayant réagi à un potentiel défini ainsi qu'une variabilité de la forme de la courbe typique de potentiel ont été observées. L'objectif de ce paragraphe est d'aborder les principaux aspects de la mise en forme ou de la synthèse, responsables de cette irrégularité constatée.

En ce qui concerne la variation sur le nombre de sodium ayant réagi, le principal problème concerne la mesure de la masse. Tout d'abord, la masse de matériau à peser est faible puisque, comme il a déjà été évoqué, le dépôt correspond à une masse de 1 à 5 mg/cm². La masse de cuivre correspondant à une électrode (environ 0,75 cm²) est de 17,5 mg en moyenne. L'incertitude de la balance se trouvant dans la boîte à gants est de 0,1 mg. Le fait, que, de plus, celle-ci se trouve en boîte à gants, où la pression évolue légèrement en permanence induit une variation de la valeur observée allant jusqu'à 0,1 mg (valeur constatée expérimentalement en répétant une même pesée). Ces incertitudes influençant les deux pesées (avant et après dépôt), la masse du dépôt est de 0,75 à 3,75 ± 0,3 mg. Dans le cas des masses déposées les plus faibles, l'incertitude atteint donc près de 40 %. Or la valeur de la masse influence directement la courbe de potentiel en fonction du nombre de sodium ayant réagi. L'expérience a montré que le nombre typique de sodium ayant réagi par unité formulaire de matériau lors de la première décharge se situait entre 16 et 17. La valeur trouvée en fonction

des courbes varie donc entre 10 et 23 pour les électrodes ayant les plus faibles masses. En réalité, peu d'électrodes donnent des résultats lors de la première décharge sortant de l'intervalle [12 ;20]. D'autres paramètres participent à l'incertitude constatée tels que les masses pesées lors de la réalisation des encres (la même balance est utilisée mais les masses sont plus importantes) ou tout simplement les problèmes de contacts entre l'électrode et l'électrolyte lors de la mise en batterie (contact induit par un ressort) mais ceux-ci ont un impact beaucoup moins important que la pesée de l'électrode.

La forme de la courbe du potentiel en fonction du nombre de sodium ayant réagi avec une unité formulaire du matériau durant le premier palier varie entre les différents graphiques dans le cas de GaV_4S_8 . En effet, un léger palier est parfois observable durant la première décharge et pour une valeur de potentiel se situant au dessus de 0,7 V. Ce décrochage a été expliqué à l'aide de la diffraction des rayons X et correspond à la réaction des ions sodium avec la phase cristalline Ga_2S_3 , phase parasite apparaissant parfois en petite quantité lors de la synthèse de GaV_4S_8 . (voir partie I-2 de ce chapitre). En effet, une étude de diffraction des rayons X a montré que cette phase disparaissait durant ce décrochage en début de décharge. De plus, ce décrochage n'apparaît jamais lors de l'utilisation de GeV_4S_8 , exempt de toute phase parasite. La littérature montre également que le matériau Ga_2S_3 réagit dans le cas des batteries lithium-ion pour un potentiel de 1,0 V^[22]. Dans l'hypothèse d'un mécanisme similaire entre les ions lithium et les ions sodium, il est cohérent de lier le décrochage à 0,7 V et la disparition de la phase Ga_2S_3 simultanés (la différence entre les références lithium et sodium étant de 0,3 V).

Ces aspects, liés à des difficultés expérimentales et créant des problèmes d'obtention de courbes de cyclage parfaitement reproductibles pour le matériau AV_4S_8 méritaient d'être précisés. En effet, certaines courbes ont dû être représentées avec ces défauts, comme c'est le cas pour la courbe lithium-ion présentée sur la Figure 65. D'autres courbes ont été normalisées en nombre de sodium ayant réagi afin d'observer plus spécifiquement d'autres points tels que l'allure de la courbe. Il est toujours précisé dans la légende lorsqu'une telle manipulation sur la courbe a été effectuée.

b) Influence du régime

Sur la Figure 68 (à gauche) sont représentées les premières décharges et charges pour différentes électrodes dont le cyclage a été réalisé en mode galvanostatique avec des régimes différents.

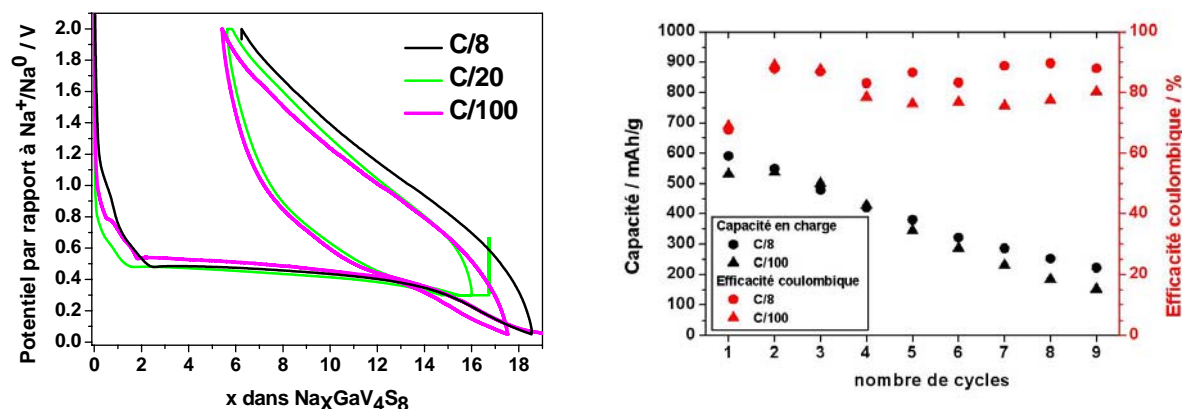


Figure 68 : Courbes galvanostatiques de GaV_4S_8 dans des batteries sodium-ion pour différents régimes (à gauche). A droite, capacité et efficacité coulombique en fonction du temps pour des batteries sodium-ion cyclées à différents régimes et pour un potentiel de coupure en réduction de 0,05 V pour les régimes C/8 et C/100 et de 0,3 V pour le régime C/20.

Les trois électrodes qui sont présentées ici, ont cyclé en batterie à un régime de C/8, C/20 et C/100. Ces régimes correspondent respectivement à une réaction de 2, 0,8 et 0,15 ions sodium par heure. Notons que l'électrode ayant cyclé à un régime de C/20 n'a pas le même potentiel de coupure à bas potentiel que les deux autres électrodes. Cela n'a que peu d'influence sur les premiers cycles comme il est possible de le voir dans le paragraphe suivant concernant les potentiels de coupure. Ce graphique a pour but de démontrer que le régime, dans cette gamme, n'a pas beaucoup d'importance lors des premiers cycles. En effet, les seules différences observées entre les courbes situées en début de première décharge, sont liées à des différences entre les poudres de GaV_4S_8 plutôt qu'à des différences de régime. A droite, la capacité et l'efficacité coulombique des électrodes ayant cyclé à des régimes de C/8 et C/100 sont représentées sur dix cycles. Très peu de différences sont observées entre les deux électrodes. L'électrode présentant la capacité la plus intéressante au bout de 10 cycles est d'ailleurs celle dont le régime est le plus rapide. Le régime n'a donc qu'une faible influence sur les valeurs des capacités spécifiques sur les dix premiers cycles.

c) Importance du potentiel de coupure en réduction sur la tenue en cyclage

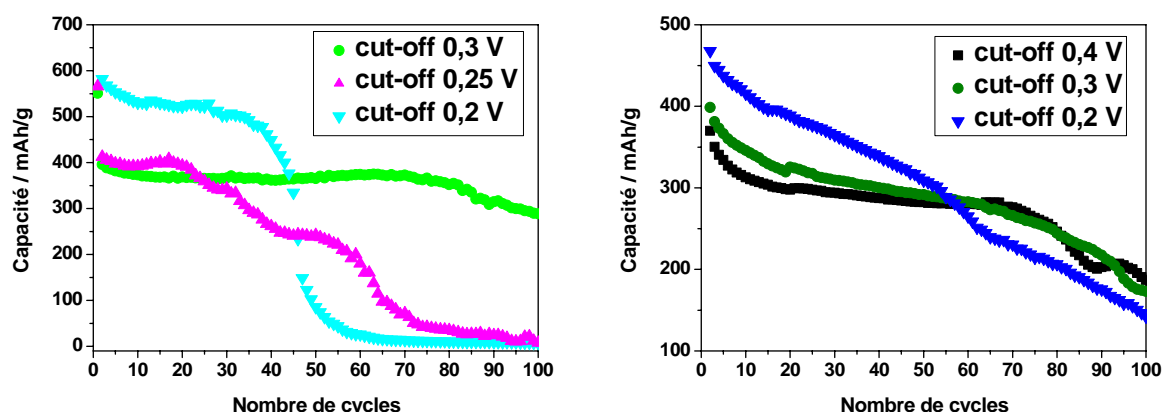


Figure 69 : Capacité en fonction du nombre de cycle pour des électrodes de GeV_4S_8 (à gauche) et de GaV_4S_8 (à droite) testées en batterie sodium-ion à un régime de $C/20$ (0,8 sodium en 1 heure) dont le potentiel de coupure en réduction a été choisi entre 0,4 et 0,2 V. Le potentiel de coupure en oxydation est de 2V.

La Figure 69 représente la capacité en fonction du nombre de cycle pour des demi-batteries similaires dont le potentiel d'inversion de courant a été choisi différent. La figure de gauche présente des batteries Na/ GeV_4S_8 et la figure de droite des batteries Na/ GaV_4S_8 . Seule la capacité en décharge a été représentée afin que les graphes soient lisibles. La capacité en charge, hors premiers cycles, est très proche de la capacité en décharge pour toutes ces courbes. Rappelons que si elles sont indicatives, les valeurs de capacités, dépendantes de la masse ont une haute incertitude. En premier lieu, il est important de constater que lors des premiers cycles, les batteries présentant les plus hautes capacités sont celles dont le potentiel d'inversion galvanostatique est le plus bas. Ce constat est normal puisque le fait de descendre plus bas en potentiel entraîne un ajout de réaction du matériau avec le sodium, ce qui entraîne une plus haute capacité. Dans un deuxième temps, par contre, ce surplus de réaction avec le sodium va entraîner une plus grande irréversibilité.

Ainsi, dans le cas de GeV_4S_8 , utiliser un potentiel de coupure de 0,3 V permet de garder une capacité au bout de cent cycles, qui est de plus de 70 % de celle obtenue en charge au premier cycle. Pour un potentiel de coupure de 0,25 V, la capacité initiale est légèrement supérieure puis durant les cyclages successifs, on assiste à une diminution progressive de la capacité en plusieurs étapes. Au bout de cinquante cycles la capacité en charge n'est plus que de 60 % de la capacité initiale avant de passer sous les 100 mAh/g au soixante-troisième

cycle. Dans le cas extrême d'un potentiel de coupure de 0,2 V pour GeV_4S_8 , l'électrode passe d'une capacité de plus de 450 mAh/g à une capacité de moins de 100 mAh/g entre le quarantième et le cinquantième cycle.

Dans le cas de GaV_4S_8 , les capacités des électrodes ayant un potentiel de coupure de 0,4 V et de 0,3 V ont un comportement assez similaire. Après une charge de respectivement 380 et 400 mAh/g, elles présentent au bout de cinquante cycles 70 % de leur capacité initiale. Au bout de 100 cycles, elles présentent 45 et 40 % de la capacité obtenue durant la première charge. L'électrode ayant un potentiel de coupure de 0,2 V a une capacité initiale en charge de 440 mAh/g et cette capacité diminue régulièrement pour atteindre une valeur équivalente aux deux autres électrodes au cinquantième cycle puis une capacité de seulement 125 mAh/g au centième cycle soit moins de 30 % de la capacité initiale.

Ainsi, les électrodes de batteries à haut potentiel de coupure qui, lors des premiers cycles, présentent des capacités situées entre 300 et 400 mAh/g, ne subissent qu'une baisse limitée de cette valeur durant le cyclage puisqu'au bout de 100 cycles, elles se trouvent toujours dans une gamme de capacité correspondant à près de la moitié de la valeur initiale.

En conclusion, des hypothèses importantes sur le processus de réactivité du sodium avec le matériau AV_4S_8 peuvent être déduites de ces observations. Il semblerait que le mécanisme de réaction puisse être différencié en fonction du potentiel et que la limite entre les deux processus se situe dans la gamme de potentiel 0,25-0,3 V. Au dessus d'un potentiel que nous appellerons potentiel limite et appartenant à cette gamme, la réaction qui se déroule est celle correspondant pour la première décharge au long plateau d'environ 12 sodium qui a été observé pour la première fois sur la Figure 60. Ce mécanisme est hautement réversible. Lorsque l'on passe en dessous du potentiel limite, on assiste à un autre mécanisme de réaction correspondant sur la Figure 61 au pic de fin de décharge que l'on commence à apercevoir entre 0,3 et 0,2 V. La réaction associée à cette gamme de potentiel fait très certainement intervenir l'électrolyte et si elle permet dans un premier temps d'obtenir une capacité plus importante, elle est au moins en partie irréversible et entraîne une baisse de capacité sur le long terme. Cette irréversibilité semble d'autant plus importante et rapide à rentrer en jeu que le potentiel de coupure choisi est bas. A titre d'argument supplémentaire, la Figure 70 représente la tenue en cyclage en fonction du nombre de cycle pour une batterie similaire de GaV_4S_8 dont le potentiel de coupure a été choisi à 0,05 V. Bien que le régime ne soit pas équivalent (mais il est proche et nous avons vu dans la partie précédente que l'impact du

régime était limité), on constate que la valeur du potentiel de coupure bas a pour conséquence une valeur encore plus importante de la capacité lors des premiers cycles et une diminution drastique de la valeur de la capacité en fonction du nombre de cycles. Ainsi, alors que lors du second cycle, la capacité est d'environ 600 mAh/g, elle retombe à une valeur de 100 mAh/g dès le vingtième cycle.

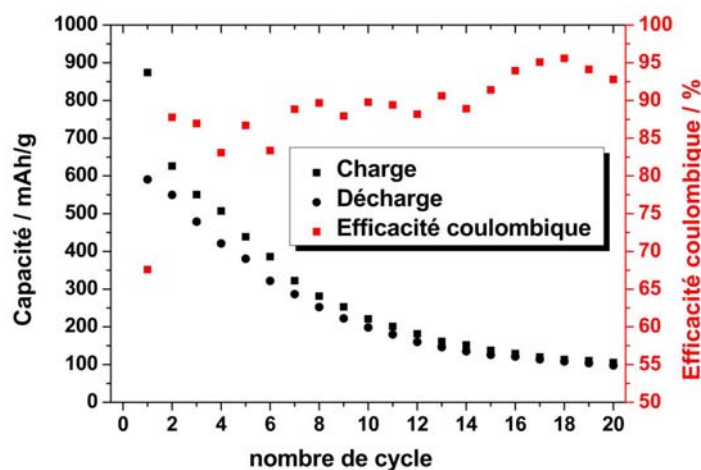


Figure 70 : Capacité et efficacité en fonction du nombre de cycles pour une batterie GaV_4S_8/Na cyclée entre 0,05 et 2,0 V à un régime de $C/8$ (2 sodium en 1 heure).

III) Comparaison avec d'autres matériaux

Nous nous intéressons, dans cette partie, à la réponse électrochimique de certains des éléments qui constituent AV_4S_8 de manière indépendante ainsi qu'à des composés similaires.

1) Gallium et germanium

a) Gallium

Le gallium, a été testé en batterie lithium-ion par Saint *et al.* en partant de la phase $GaLi$ ou $GaLi_2$ comme électrode de batterie lithium-ion. Les résultats qui ont été obtenus sont présentés en Figure 71^[23].

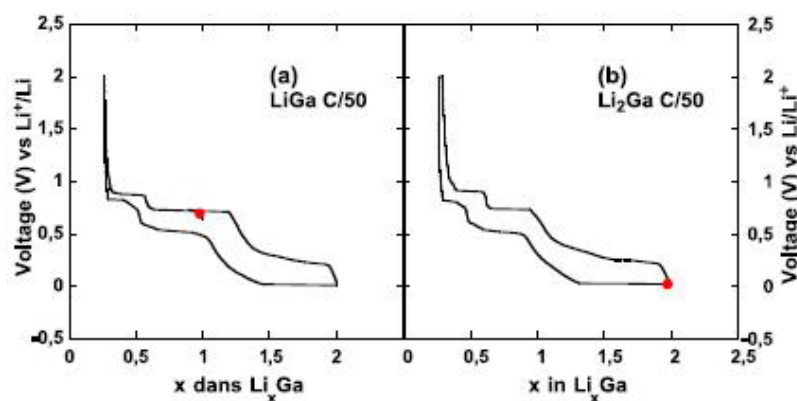


Figure 71 : Courbe typique du potentiel en fonction de l'insertion pour une électrode de LiGa (à gauche) et une électrode de Li_2Ga (à droite) dans le cas d'une batterie lithium-ion (Régime C/50, mode potentiostatique)^[24].

Les courbes potentiel-composition obtenues sur les deux cellules sont similaires. Elles présentent trois plateaux de potentiel à 0,25, 0,73 et 0,90 V en charge et trois potentiels à 0,82, 0,52 et 0,025 V en décharge. L'étude de ces plateaux a fait l'objet d'une publication et font intervenir les matériaux Ga , Li_2Ga_7 , LiGa et Li_2Ga ^[24].

Le diagramme binaire Ga-Na est représenté sur la Figure 72. Il est observé la présence des phases binaires Ga_4Na et $\text{Ga}_{39}\text{Na}_{22}$.

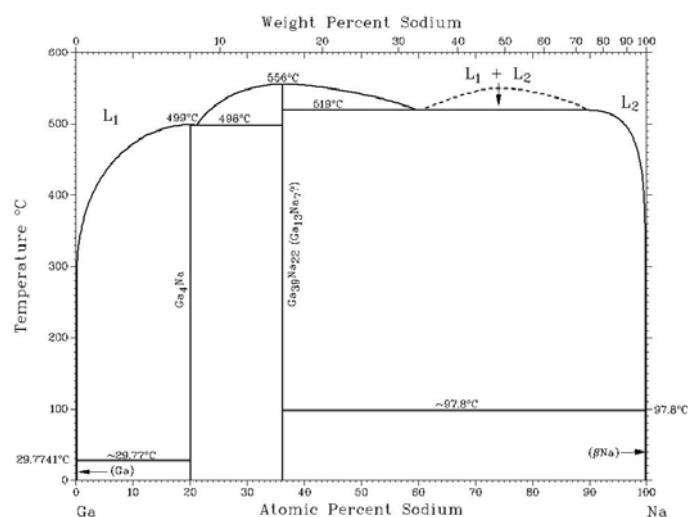


Figure 72 : Diagramme binaire Ga-Na ^[25].

Afin de tester le gallium en batterie sodium-ion, il a fallu travailler sur sa mise en forme. Le gallium est particulier car il a une température de fusion de 29,8°C, une surfusion importante (une goutte peut rester liquide à 25°C pendant plusieurs semaine, à 4°C pendant

plusieurs jours) et une tension de surface importante (dans la gamme des 700 mN/m à 30°C)^[26, 27]. La réalisation d'électrodes composites n'est pas possible car la tension de surface importante empêche le matériau de se mélanger avec d'autres éléments (pour des températures inférieures à 100°C).

Il a donc été décidé de déposer le métal sur une électrode de cuivre après fusion et de le laisser se solidifier. Là encore, la tension de surface est contraignante et il est impossible d'obtenir une faible épaisseur de dépôt.

Le matériau est alors mécaniquement déformé à l'aide d'une masse imposée sur un système de deux vitres entre lesquels sont insérés dans l'ordre, une feuille de cuivre, le gallium fondu puis une feuille de Mylar. Le problème de surfusion est en partie réglé par l'étalement de la goutte de gallium sur une grande surface, et en partie par le refroidissement du système obtenu. Une fois le matériau solidifié, une découpe d'électrode est effectuée et le calcul de la masse déposée (environ 5 mg) nous permet de remonter à l'épaisseur déposée (environ 100 nm) en utilisant la masse volumique du gallium solide (5,9 mg/cm³). Cette technique a permis de déposer le gallium en couche mince avec un minimum de matériel et en peu de temps.

La Figure 73 représente le potentiel en fonction de la quantité de sodium ayant réagi avec le matériau pour une électrode de gallium sur les deux premiers cycles en mode galvanostatique.

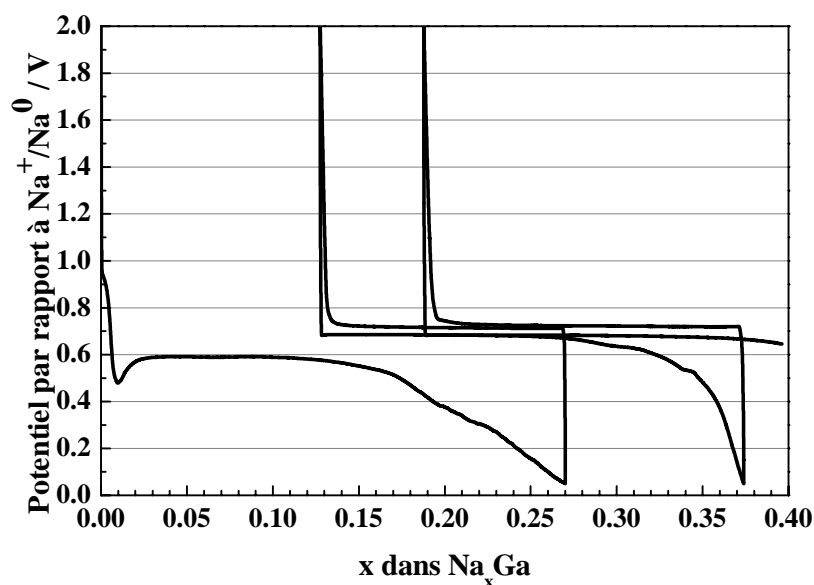
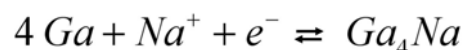


Figure 73 : Courbe typique du potentiel en fonction de la composition pour une cellule Na/Ga déchargée et chargée entre 0,05 et 2,0 V à un régime de C/50 (0,005 sodium en 1 heure).

Le plateau de réduction se trouve à un potentiel moyen de 0,6 V et celui d'oxydation à un potentiel de 0,7 V. 0,25 sodium réagit durant la première décharge avec une réversibilité de seulement 0,15 sodium lors de la première charge. D'après la forme de la courbe électrochimique, représentant des paliers d'oxydation et de réduction proches séparés par seulement 0,1 V, et d'après le diagramme de phase, il s'agit d'un mécanisme biphasique conduisant à la formation de Ga_4Na en réduction :



Un diagramme de diffraction des rayons X a été réalisé en fin de décharge. Le matériau Ga_4Na ne montre aucune signature. Il apparaît donc amorphe. Des analyses EDX au MEB ont, en outre, permis de confirmer la présence de sodium dans l'électrode en fin de décharge.

Aucun test de gallium dans une batterie sodium-ion n'a été observé dans la littérature. En comparant ces résultats avec ceux obtenus lors de l'étude de la capacité incrémentale de GaV_4S_8 de la Figure 61, et si l'on considère une hypothèse de destruction de la structure et de formation de gallium élémentaire lors de la réaction de réduction de GaV_4S_8 , il est possible de s'interroger sur la formation de Ga_4Na au début de la décharge électrochimique. En effet, le pic à 0,7 V, qui a dans un premier temps été attribué à la disparition de Ga_2S_3 , peut également être lié à la formation de Ga_4Na .

b) Germanium

Dans le laboratoire, le germanium sous forme de poudre a également été testé. Pour cela, des électrodes composites ont été réalisées. Celles-ci comportent, en pourcentage massique, 75% de germanium, 15% de carbone et 10% de PVDF. Elles ont été préparées comme il a été décrit pour les électrodes de AV_4S_8 dans la partie I)2) de ce chapitre. Les tests électrochimiques n'ont pas montré de réaction électrochimique entre le sodium et le germanium sous cette forme.

En 2013, Bagetto *et al.* ont montré que le germanium sous forme de film mince réagissait avec le sodium pour former la phase $GeNa$ ^[28]. Quelques résultats de cette étude sont présentés en Figure 74.

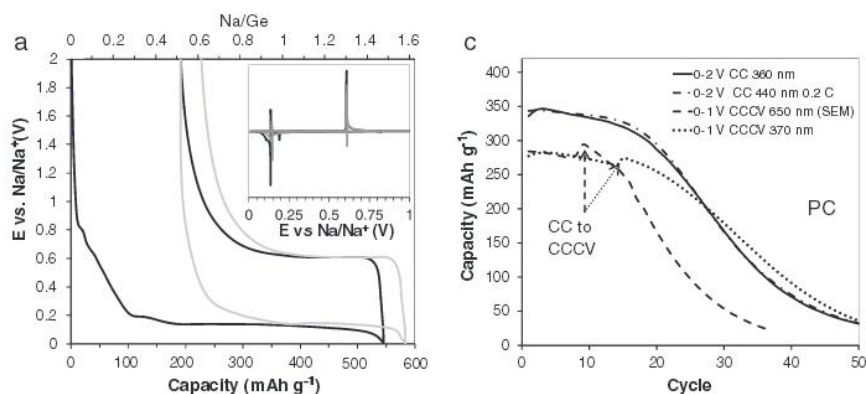


Figure 74 : A gauche, potentiel en fonction de la capacité pour les deux premiers cycles galvanostatiques à C/20 d'une demi-batterie Ge/Na pour laquelle l'électrode de germanium a été déposée en couche mince. A droite, la capacité obtenue en fonction du nombre de cycle. [28]

Une capacité de 350 mAh/g est atteinte lors du premier cycle. Le potentiel du plateau lors de la décharge est alors de 0,15 V quand le potentiel moyen du plateau lors de la charge est de 0,62 V. La capacité diminue ensuite lentement jusqu'à une valeur de moins de 50 mAh/g au cinquantième cycle. Des diffractogrammes ont été étudiés lors de cette étude. Ils montrent que le germanium, comme GeNa sont amorphes.

Il est par conséquent difficile de conclure quand à la formation ou non d'un alliage GeNa possible lors de la décharge électrochimique de GeV_4S_8 d'autant plus que la formation de cette phase apparaît à 0,15 V, soit à bas potentiel.

D'une manière générale, pour Ge comme pour Ga, il est difficile de conclure à la formation d'alliages pour AV_4S_8 car la quantité de sodium qui réagirait serait alors faible comparé à la quantité d'atomes de sodium total réagissant.

Les matériaux gallium et germanium sont des éléments rares et par conséquent chers. Le gallium ne montre pas de caractéristiques intéressantes et les deux éléments présentent une diminution rapide de sa capacité en cyclage. Ils ne montrent par conséquent, tels quels, que peu d'intérêt en tant que matériaux d'électrode négative pour les batteries sodium-ion.

2) Le soufre et les composés à base de soufre

a) Le soufre

Nous avons vu lors de l'étude théorique des alliages binaires avec le sodium et de l'expansion volumique associée du chapitre 2 que le soufre était un élément prometteur. En effet, ce matériau présente une capacité spécifique théorique dans une batterie sodium-ion de 1670 mAh/g, lorsque la composition Na_2S est atteinte, pour un accroissement de volume théorique de 170% (voir chapitre 2). Comme il a été évoqué dans le chapitre 1, ce matériau est utilisé dans les accumulateurs haute-température sodium-soufre, déjà commercialisés, et fonctionnant avec les éléments sous forme liquide^[29].

Afin de tester l'élément soufre en batterie sodium-ion, il a été nécessaire de le mettre en forme et de le déposer sur une pastille de cuivre. L'électrode composite à base de soufre qui a été utilisée ici est composée en masse à 75% de soufre, 15% de carbone et 10% de PVDF. La présence de carbone est nécessaire à l'obtention d'une bonne conduction électronique et le PVDF permet de lier correctement les deux autres constituants. Le dépôt a été effectué sur une pastille de cuivre qui est directement en contact avec le collecteur de courant en inox. La batterie est assemblée comme décrit dans la partie III) 1) a) du chapitre 2 sur l'étain. Un cyclage en mode galvanostatique à un régime de C/15 pour des potentiels compris entre 0,05 V et 2 V a été réalisé. La Figure 75 présente la courbe typique de potentiel en fonction de la quantité de sodium ayant réagi avec le matériau.

Lors de la première décharge, le potentiel diminue brusquement jusqu'à 1,2 V, puis une réaction du sodium avec le soufre est observée conduisant à une stœchiométrie correspondant à $\text{Na}_{0,9}\text{S}$ lorsque le potentiel atteint 0,05 V. En réalité, il est fort probable qu'une partie seulement de l'électrode est transformée en Na_2S comme semble l'indiquer la remontée en potentiel en charge. Lors de cette première décharge, plusieurs légers décrochages de la courbe sont observés. Ceux-ci peuvent être observés plus aisément sur la voltampérométrie cyclique présentée en annexe 5.

Lors de la charge suivante, la remontée en potentiel est rapide. Une quantité faible d'extraction de sodium provenant de l'électrode est observée en dessous de 1,65 V. A partir de ce potentiel, un palier est observé et on constate un pic d'oxydation en voltampérométrie.

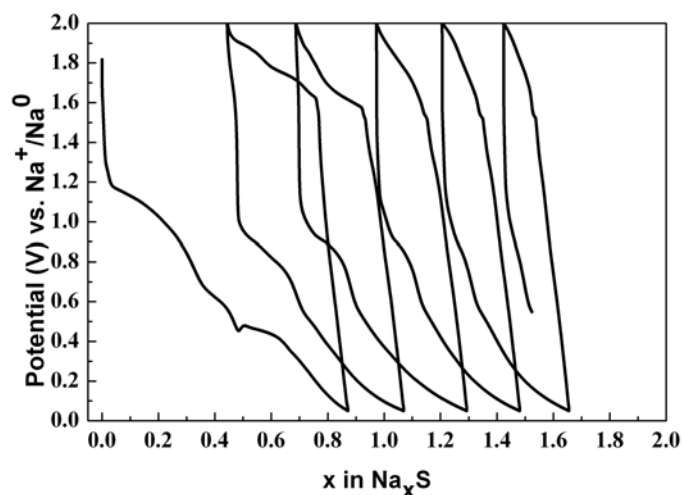


Figure 75 : Courbe de cyclages galvanostatique pour une électrode composite comprenant 75% massiques de soufre, 15% de carbone SP et 10 % de PVDF dans une demi-batterie sodium-ion. Le régime est de C/15 (en se basant sur le composé Na_2S) et les potentiels de coupures sont de 0,05 et 2 V.

Les charges suivantes sont très ressemblantes à l'allure de celle correspondant à ce premier cycle. Cependant, en ce qui concerne les autres décharges, une brusque diminution de la valeur du potentiel est observée jusqu'à la valeur de 1 V environ puis une descente linéaire du potentiel est observée jusqu'à ce qu'une réaction de 0,6 sodium ait eu lieu. Ces brusques variations de potentiel entraînent un écart important entre le palier de charge et celui de décharge, soit une grande polarisation. Durant les cycles successifs, le nombre d'atomes de sodium réagissant avec le soufre baisse et on assiste à une diminution très rapide de la capacité en cyclage.

Le soufre semble réagir à haut potentiel et par conséquent, l'utiliser tel quel à bas potentiel ne présente que peu d'intérêt. Cela est confirmé par les courbes de cyclages obtenues pour les batteries sodium-soufre^[30]. Afin d'illustrer ceci, la Figure 76 représente les premières courbes galvanostatiques de batteries sodium-soufre ayant été publiées par Kummer et Weber dans les années 1960^[29]. Il faut surtout noter que le potentiel de charge et de décharge est en moyenne de 2 V.

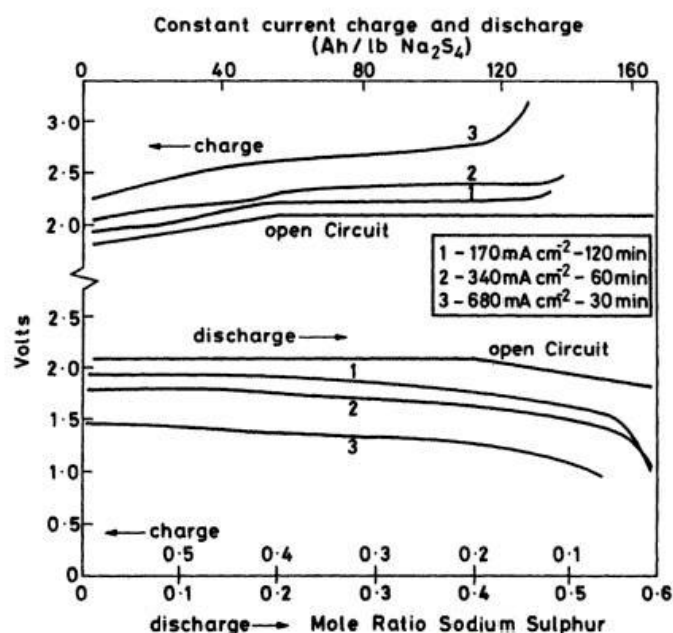


Figure 76 : Potentiel final en fonction de l'état de décharge pour différents courants de charge et de décharge de la batterie sodium-soufre.^[29]

La réaction du soufre avec le sodium a déjà été observée à haut potentiel, notamment dans de nombreuses études concernant les batteries sodium/soufre. Cependant, le fait d'utiliser le soufre en association avec d'autres éléments a montré, pour plusieurs matériaux fonctionnant dans les batteries lithium-ion, une diminution du potentiel associée. Ainsi, les matériaux Ga_2S et Ge_2S ont un potentiel de réaction avec le lithium de respectivement 0,7 et 0,35 V par rapport à Li^+/Li ^[22, 31].

b) Ga_2S_3

Le matériau Ga_2S_3 a été testé en batterie lithium-ion et montre, comme dans le cas de AV_4S_8 , une première décharge à 1,0 V très différente des charges et décharges suivantes^[22]. La courbe électrochimique est représentée sur la Figure 77.

La première décharge présente un long plateau à 1,0 V conduisant à une capacité de près de 1500 mAh/g. L'irréversibilité lors du premier cycle est importante et les charges et décharges suivantes ont une allure très différente et sans réel palier. Les auteurs de la publication dont cette figure est extraite signalent l'apparition de Li_2S (DRX) durant la décharge et suspectent la formation d'un alliage Li_xGa (EXAFS).

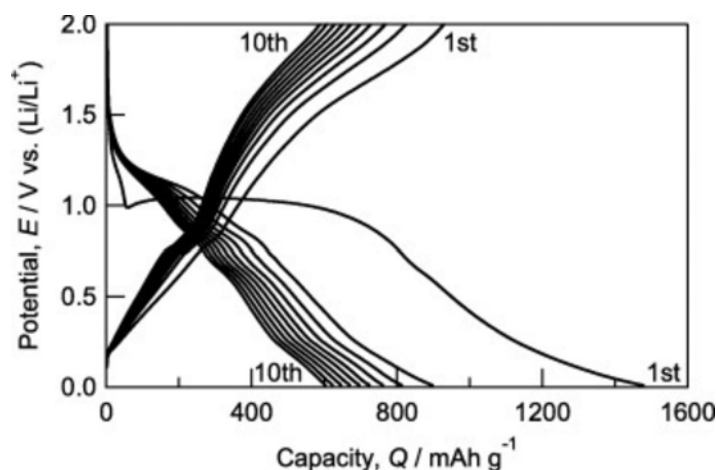


Figure 77 : Profil de potentiel d'une électrode Ga_2S_3 en batterie lithium-ion entre le premier et le dixième cycle^[22].

Le matériau Ga_2S_3 (powder, 99,999%, Alfa Aesar) a été étudié en batterie sodium-ion au laboratoire. Le matériau, avant dépôt sur une pastille de cuivre a été mélangé avec 15% en masse de carbone et 10 % de PVDF. La Figure 78 représente le potentiel en fonction du nombre de sodium ayant réagi avec Ga_2S_3 .

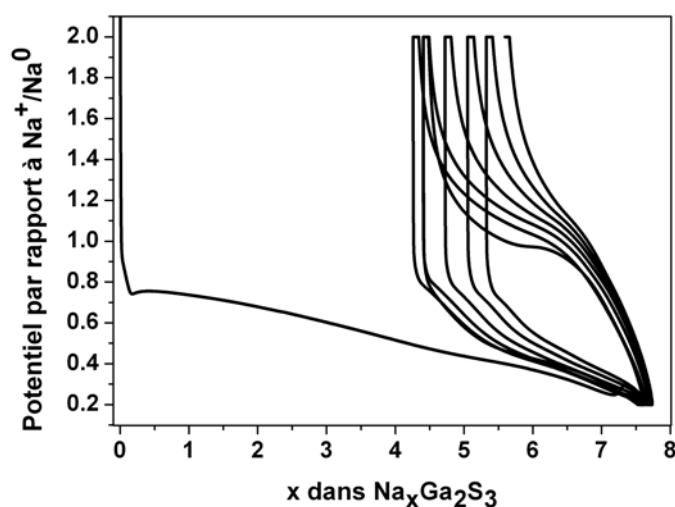


Figure 78 : Potentiel en fonction de la réaction avec le sodium pour une électrode de Ga_2S_3 dans une demi-batterie sodium-ion.

Une capacité importante est obtenue lors de la première décharge du premier cycle avec un long palier entre 0,7 et 0,3 V conduisant à un total de 7,5 ions sodium ayant réagi par unité formulaire. Par la suite, les courbes de charge et de décharge sont très différentes. Le pseudo-palier durant les décharges suivantes est de 0,45 V environ alors que le potentiel du pseudo-

palier durant la charge est observé à approximativement 1,2 V. La polarisation est donc de 0,75 V. Ce matériau présente une capacité lors de la première décharge de plus de 750 mAh/g mais l'irréversibilité lors du premier cycle est importante et à la fin de la première charge, la capacité spécifique est de 320mAh/g. Au bout de 5 cycles seulement, celle-ci passe à 265 mAh/g.

Il faut noter que la formation d'un alliage Na_xGa est plus difficile à détecter que Li_xGa (dans le cas de Ga_2S_3 en batterie lithium-ion), puisque comme nous l'avons vu dans le paragraphe concernant le gallium, la stœchiométrie de l'alliage qu'il est possible d'obtenir en batterie sodium-ion ($\text{Na}_{0,25}\text{Ga}$) est beaucoup plus faible en alcalin que la stœchiométrie qui a été obtenue en batterie lithium-ion (Li_2Ga).

En comparant cette courbe électrochimique à la Figure 61 obtenue pour GaV_4S_8 , on constate que le pic observé durant la première décharge de GaV_4S_8 , peut être attribué à une réaction de la phase parasite Ga_2S_3 avec le sodium. Lors des charges et décharges suivantes, des similitudes sont constatées entre les courbes de Ga_2S_3 et de GaV_4S_8 , comme la forme de la courbe de réduction et la valeur approximative du potentiel de réduction mais il est difficile de tirer des conclusions.

IV) Amélioration du dispositif

Dans cette partie, vont principalement être abordées deux améliorations possibles concernant l'optimisation et la mise en condition du dispositif Na-ion avec AV_4S_8 comme matériau d'électrode négative. La première concerne la réalisation d'une batterie complète afin de tester le matériau dans des conditions proches de la réalité. Dans un second temps, les synthèses de poudre en utilisant un élément à bas coût à la place du gallium ou du germanium seront présentées.

1) Vers une batterie complète

Afin de tester le matériau dans des conditions proches de la réalité et pas uniquement en demi-pile, celui-ci a été introduit dans un système Swagelok[®] en utilisant, comme contre-électrode, un matériau d'électrode positive. Le matériau de positive utilisé est Na_xFePO_4 . Ce

matériau a été choisi car il a déjà été testé au laboratoire et montre des résultats satisfaisants en cyclage^[35, 36].

Le matériau initial est LiFePO_4 . Il est mélangé et broyé avec du carbone SP (super P Conductive Carbone Black de chez TIMCAL[®]) faisant office de conducteur (20% massiques) et du téflon servant de liant (5% massique). Le matériau est alors inséré entre deux grilles d'aluminium, qui font office de collecteur. Dans un premier temps, il s'agit d'ôter les atomes de lithium électrochimiquement. Pour cela, un dispositif Swagelok[®] est utilisé. LiFePO_4 est inséré dans le dispositif comme autre électrode du lithium métal. L'électrolyte alors utilisé est le LP30^[37]. Il s'agit d'un électrolyte composé de LiPF_6 1M dans un solvant EC :DMC. Expérimentalement, il est observé un départ de 85 % des atomes de lithium en utilisant un mode de cyclage galvanostatique à un régime de C/50. Dans un second temps, il s'agit d'introduire le sodium dans le matériau. Pour cela, des systèmes Swagelok[®] sont de nouveau utilisés, toujours en mode galvanostatique à un régime de C/50 avec NaClO_4 dans PC comme électrolyte et du sodium en tant que contre-électrode. Enfin, le matériau est introduit dans un troisième dispositif dans lequel il jouera un rôle de contre-électrode. L'électrode de travail est alors GeV_4S_8 et l'électrolyte utilisé est NaClO_4 dans PC. Les courbes galvanostatiques correspondant à l'extraction du lithium et à l'insertion du sodium sont disponibles en annexe 6.

Ce système est réalisé avec un dispositif 3 électrodes. La référence alors utilisée est le sodium métal. Le potentiel en fonction de la composition est représenté sur la Figure 79. La courbe rouge correspond à la proportion de sodium dans FePO_4 et la courbe noire correspond à la proportion de sodium dans GeV_4S_8 .

L'électrode positive est utilisée en large excès (rapport massique de 15 environ). Ainsi, la masse de matière active pour l'électrode positive est ici de 21,7 mg et la masse de matière active de l'électrode négative est de 1,4 mg. Cette différence de masse est due au fait que le nombre de sodium réagissant avec chacun des deux matériaux est complètement différent. De plus, un décalage de la courbe au cours du cyclage vers des x grandissants est observé pour les matériaux soufrés. Synonyme de réactions parasites avec l'électrolyte et donc de perte d'atomes de sodium, ce comportement est également observé pour les batteries complètes et crée une nécessité d'une masse plus importante d'électrode positive.

Notons que la courbe de potentiel de GeV_4S_8 est similaire de celle observée dans des demi-batteries. En ce qui concerne l'électrode positive, il s'agit également du comportement

de Na_xFePO_4 observé en demi-batterie. Des potentiels de 2,9 et 2,8 V sont observés respectivement lors de la première charge et de la première décharge de la batterie complète. Puis, au bout d'une dizaine de cycles et à cause d'un décalage des courbes vers les x croissants, il est observé une augmentation du potentiel de réaction de l'électrode positive en charge et en décharge vers 3,1 et 2,9 V. Ce comportement est cohérent puisque le nombre de sodium passe au-delà de $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$, valeur pour laquelle il a été démontré dans la littérature que le mécanisme de réaction évolue en un processus biphasique impliquant les deux espèces $\text{Na}_{0,7}\text{FePO}_4$ et FePO_4 ^[35, 38].

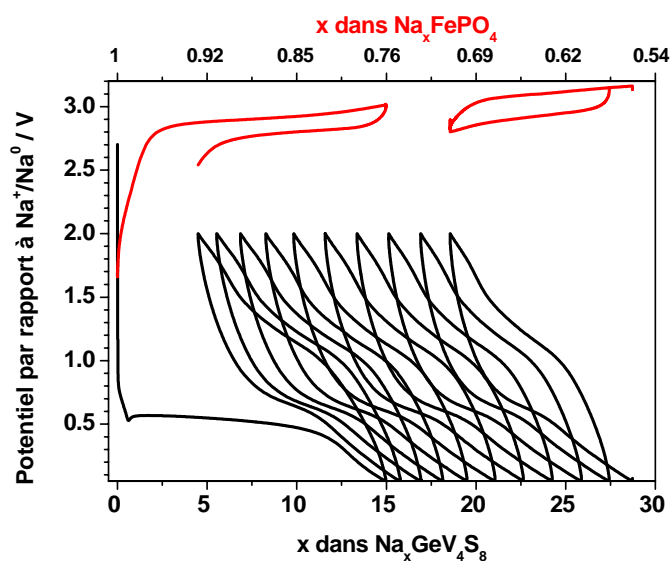


Figure 79 : Potentiel en fonction de la composition pour une batterie complète 3 électrodes. L'électrode de travail est GeV_4S_8 , NaFePO_4 est la contre-électrode et le sodium métal est utilisé comme référence. Le mode galvanostatique est utilisé à un régime de $C/50$ (0,32 atomes de sodium par heure pour GeV_4S_8). Pour des raisons de lisibilité, seuls le premier et le dernier cycle ont été représentés dans le cas de Na_xFePO_4 . Notons également que la composition de l'électrode positive à une composition qui est en réalité plus proche de $\text{Li}_{0,15}\text{Na}_{0,85}\text{FePO}_4$ que de NaFePO_4 (voir annexe 6).

Sur la Figure 80, sont présentées la tension de cellule et la capacité spécifique de l'électrode négative pour une batterie complète $\text{GeV}_4\text{S}_8/\text{NaClO}_4(1\text{M})$ dans PC// NaFePO_4 . La tension de cellule est liée aux variations de potentiel du matériau GeV_4S_8 puisque, comme vu sur la Figure 79, le potentiel de l'électrode FePO_4 ne varie que très peu. Par conséquent, le profil typique de AV_4S_8 est retrouvé. La tension de cellule en décharge est maintenue au dessus de 1,5 V durant 60% du temps sur les 10 premiers cycles. Cette haute tension de cellule, associée à une capacité spécifique de l'électrode négative équivalente à celle obtenue en demi-pile permet d'obtenir une haute densité d'énergie de la batterie complète en

décharge. Beaucoup de paramètres entrant en jeu, il est pour l'instant difficile de comparer les résultats obtenus avec d'autres batteries sodium-ion complètes^[39, 40].

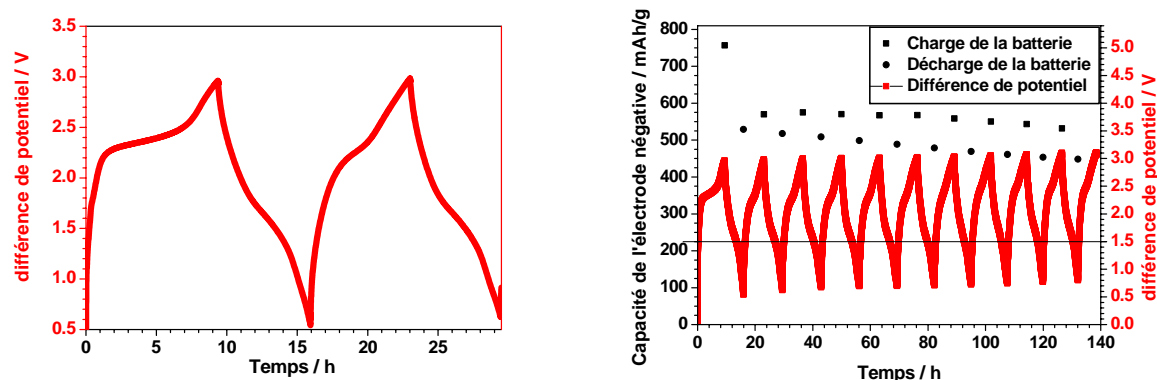


Figure 80 : Tension de cellule de la batterie complète $\text{GeV}_4\text{S}_8/\text{NaClO}_4(1\text{M})$ dans $\text{PC}/\text{NaFePO}_4$ en fonction du temps sur deux cycles complets (à gauche). À droite, la même tension de cellule pour une dizaine de cycles ainsi que la capacité spécifique de l'électrode de travail (GeV_4S_8) à chaque fin de charge et de décharge.

2) D'autres matériaux doivent être testés

Afin d'augmenter la potentialité du matériau, il peut être intéressant de remplacer certains éléments de la structure par des éléments moins chers car plus disponibles dans la croûte terrestre et/ou moins lourds que le gallium et le germanium. Ainsi, d'autres éléments doivent pouvoir se substituer à eux et des synthèses de AlV_4S_8 , SiV_4S_8 , PV_4S_8 et SnV_4S_8 ont été envisagées. Dans le cas de l'aluminium, les chauffages successifs n'ont jamais permis d'obtenir un mélange correct lors de l'étape de chauffage avec le vanadium et le soufre. Dans le cas du silicium, aucun essai de synthèse n'a été effectué dans le laboratoire mais cette formulation est recherchée depuis de nombreuses années dans d'autres laboratoires et n'a jamais été obtenue. Pour ces deux derniers cas, le principal problème se présentant lors de la réalisation de la synthèse semble être la grande présence d'oxydes à la surface de ces matériaux qui empêche la réaction de l'élément avec le soufre et le vanadium. Il y avait donc peu de chances d'obtenir le bon matériau final. Un traitement de surface ou un broyage des éléments sont des solutions envisageables à ce problème. Ils n'ont pas pu être réalisés pour des questions de temps principalement.

Des résultats ont toutefois été obtenus lors des essais de synthèse de SnV_4S_8 . Contrairement aux autres synthèses, une poudre homogène a été obtenue. La poudre a donc

été observée en diffraction des rayons X. Comme il est possible de le voir sur la Figure 81 et elle est composée, au niveau cristallin, des matériaux V_5S_8 et SnS_2 .

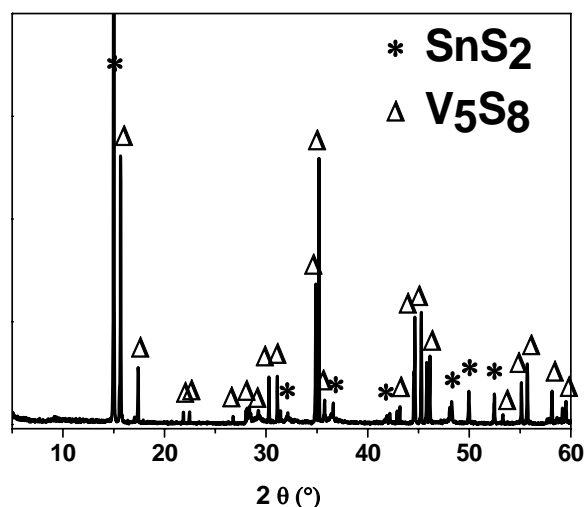


Figure 81 : Espèces cristallines identifiées après passage de la poudre de stœchiométrie SnV_4S_8 en diffraction des rayons X.

Cette poudre a été mélangée dans une encre et, une fois l'encre déposée, l'électrode obtenue a été testée en demi-batterie. La masse molaire alors utilisée pour les calculs électrochimiques est celle correspondant à la stœchiométrie SnV_4S_8 (579 g/mol). Le résultat obtenu est présenté sur la Figure 82.

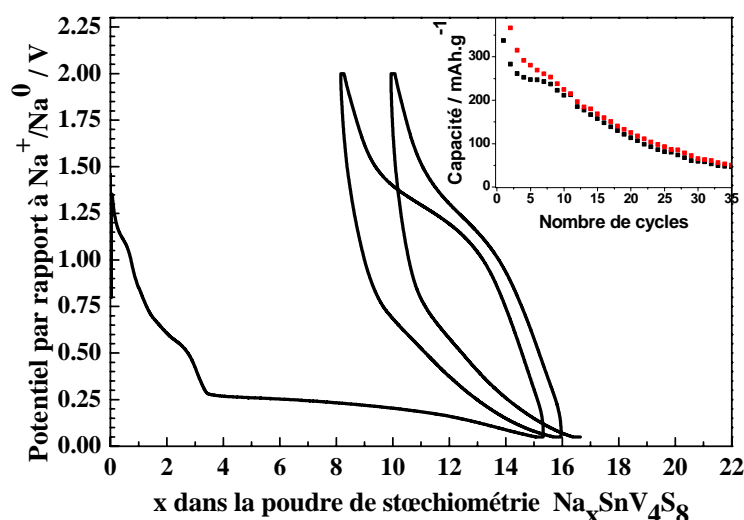


Figure 82 : Courbe typique du potentiel en fonction de la composition pour une cellule Na/SnV_4S_8 déchargée et chargée entre 0,05 et 2,0 V à un régime de $C/20$ (0,8 sodium en 1 heure). La capacité en charge et en décharge pour la même cellule entre le premier et le trentième cinquième cycle est présentée en encart.

La première décharge de la courbe présente de nombreuses similarités avec celle observée avec GaV_4S_8 et GeV_4S_8 . Durant la première décharge, on observe deux premiers paliers à 1,10 et 0,60 V jusqu'à ce que respectivement 1 et 3 sodium aient réagi. A la suite de cela, un long palier à 0,25 V est observé jusqu'à 15 sodium. Ce palier n'est pas parfaitement horizontal et le potentiel diminue de plus en plus rapidement jusqu'à atteindre le potentiel de coupure à 0,05 V. Une grande irréversibilité est observée après la première décharge. Durant la charge suivante, il est observé un potentiel moyen de 1,3 V et un peu plus de 6 sodium sont extrait du matériau. Il n'est pas possible d'observer un palier durant la décharge suivante car le potentiel diminue progressivement entre 0,70 V et le potentiel de coupure. Après une première décharge à 720 mAh/g, la capacité associée aux cycles diminue progressivement en partant de 360 mAh/g pour la seconde décharge et pour atteindre 65 mAh/g à la trentième charge.

SnS_2 , en tant que matériau de cathode, a été étudié dans de nombreuses publications en batterie lithium-ion et en batterie sodium-ion^[41-44]. Cependant, très peu d'entre elles évoquent le comportement de celui-ci à bas potentiel.

Le graphique peut être comparé à celui de SnS_2 en tant que matériau d'électrode négative en batterie lithium^[45]. Mis à part le nombre d'alcalins ayant réagi lors de la première décharge qui est sensiblement similaire, il est difficile de réaliser des corrélations entre la courbe obtenue en batterie lithium-ion et celle obtenue en batterie sodium-ion (comme il a été constaté de manière générale pour un grand nombre de matériaux ces dernières années).

Bien qu'ayant des caractéristiques moins intéressantes que GaV_4S_8 ou GeV_4S_8 , ce mélange de matériaux dont la stœchiométrie est SnV_4S_8 , comme le cas de Ga_2S_3 qui a été vu dans la partie précédente, nous permet de conclure sur certains points dans la compréhension du mécanisme impliqué lors de la réaction de composés soufrés. En effet, nous constatons, d'après le nombre de sodium réagissant avec le matériau, et du fait que les autres éléments que le soufre sont différents selon les matériaux, que le principal élément rentrant en interaction avec le sodium est le soufre.

Cependant, durant les charges et décharges suivantes, le matériau présente un nombre de sodium réagissant avec le matériau et un potentiel moyen de charge et de décharge différents. De même, la capacité diminue différemment en fonction du nombre de cycles selon les matériaux utilisés. Cela indique donc que la structure d'origine du matériau a une influence considérable sur l'électrochimie.

De ces différents matériaux soufrés, celui qui semble le plus intéressant tant au niveau de la capacité qu'au niveau de la tenue en cyclage est GeV_4S_8 suivi de près par GaV_4S_8 .

3) Quelques autres exemples d'améliorations possibles du dispositif

Le dépôt de GaV_4S_8 sur couche mince a également été réalisé par PECVD puisque cette technique est maîtrisée à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel^[6]. Ces électrodes ont été introduites dans des systèmes Swagelok[®] afin de les tester électrochimiquement en face de sodium métal. Malheureusement, les demi-batteries testées n'ont pas montré de résultat intéressant. D'une part, cela est probablement dû au fait que les courants nécessaires au fonctionnement des batteries sous un régime galvanostatique étaient très faibles et que, le matériel disponible ne permettant pas d'atteindre des courants aussi bas, il a fallu utiliser un régime élevé. D'autre part, le dépôt a été réalisé sur une plaque de silicium dopé qui a simplement été déposée sur le piston en inox du système Swagelok[®] et par conséquent malgré la pression exercée par le ressort, la conductivité électrique entre ces deux matériaux était peut-être de mauvaise qualité.

Enfin, rappelons que malgré des caractéristiques intéressantes, le dispositif peut encore être nettement amélioré puisque de nombreux tests d'optimisation du dispositif n'ont pas été réalisés.

C'est au niveau de l'électrolyte que le plus grand nombre d'améliorations peut être obtenu. En effet, celui-ci n'a pas été optimisé, et si NaClO_4 dans PC se présentait comme étant le meilleur électrolyte organique pour batteries sodium-ion au début de ce travail de thèse^[46], de nombreuses publications présentant d'autres composition d'électrolytes ont été publiées depuis lors^[47, 48]. NaClO_4 dans PC avec 2% de FEC, en particulier, semble permettre la diminution de la réactivité de l'électrolyte avec le sodium comme il a été vu dans le chapitre 2 dans le cas de matériaux d'électrode négative à base d'étain. De plus, contrairement au cas des batteries sodium-ion, où seuls les carbonates sont principalement utilisés en tant que solvants d'électrolyte, dans le cas des batteries lithium-soufre, une plus large gamme d'électrolyte est utilisée, notamment pour contrer une trop grande solubilité du soufre dans l'électrolyte sous forme de polysulfures. Parmi les autres électrolytes utilisés, beaucoup sont à base d'ethers^[49, 50]. Il est tout à fait possible que, dans le cas du matériau étudié, il y ait

également perte de matière active sous la forme de produits solubles de réaction de polysulfures. Des électrolytes dont le solvant est un éther doivent donc également être testés.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, le comportement électrochimique du matériau AV_4S_8 a été étudié. La structure du matériau et ses particularités ont été présentées, puis la synthèse du matériau a été décrite et les caractérisations MEB et DRX associées ont été exposées. Ensuite, les techniques de mise en forme afin de réaliser un dépôt sur pastilles de cuivre et l'introduction des électrodes en batterie ont été présentées. Puis, nous nous sommes intéressés aux caractéristiques électrochimiques de ce matériau en batterie sodium-ion. Le matériau qui a été présenté dans ce chapitre, en tant que composé soufré, et de par ses caractéristiques électrochimiques, est un bon candidat en tant qu'électrode négative pour batterie sodium-ion. Pour un régime de C/20, équivalent à 0,8 atomes de sodium par unité formulaire par heure, ces composés présentent une capacité de plus de 800 mAh/g durant la première décharge pour un potentiel à mi-charge d'environ 1,15V et un potentiel à mi-décharge de 0,5V. Bien que montrant une importante irréversibilité lors du premier cycle, des valeurs de capacités de près de 400 mAh/g peuvent être soutenues durant plus de 50 cycles. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues actuellement pour les meilleurs matériaux d'électrodes négatives pour batteries sodium-ion que sont l'étain et l'antimoine. De surcroît, de nombreux paramètres pourraient encore être optimisés, au niveau de la mise en forme comme de la composition de l'électrolyte, ce qui permet de se projeter sur des caractéristiques meilleures encore.

Quelques études de paramètres électrochimiques ont été effectuées, et ont permis de constater, notamment, une faible influence du régime et une forte influence du choix de potentiel de coupure en réduction sur les performances électrochimiques du matériau. Dans le cas de GaV_4S_8 , différents problèmes d'obtention d'un matériau pur ont également été identifiés comme un facteur important des difficultés de parfaite reproductibilité des courbes de cyclages.

Des composés proches d' AV_4S_8 ont également été étudiés électrochimiquement pour comparaison avec le matériau.

A la fin du chapitre, enfin, et pour aller plus loin, il a été présenté une batterie complète avec le matériau $NaFePO_4$ en tant qu'électrode positive. Cette expérience a permis de confirmer les bonnes spécificités du matériau dans un dispositif complet. Afin de pallier au fait que le gallium et le germanium sont des éléments rares et lourds, des essais de synthèse ont également été effectués en remplaçant l'élément A par du silicium, de l'aluminium ou de l'étain. Bien que ces expériences n'aient pas abouti, elles ont permis de constater que le

nombre d'atomes de soufre et donc la stœchiométrie du matériau semblent déterminants dans les bonnes caractéristiques électrochimiques du matériau.

Un autre aspect déterminant, et qui n'a pas été très développé dans ce chapitre, est la structure particulière du matériau AV_4S_8 . D'autres analyses, notamment de spectroscopie, ont donc été effectuées afin de mieux comprendre le mécanisme impliqué dans la réaction d' AV_4S_8 avec les ions sodium. Celles-ci sont présentées dans le chapitre 4.

Enfin, rappelons que les matériaux AV_4S_8 font partie de la grande famille des composés AM_4X_8 ($A = \text{Ga, Ge}$; $M = \text{V, Nb, Ta}$ et $X = \text{S, Se}$) et que, par conséquent, de nombreux autres matériaux peuvent également être examinés. Le matériau GaTa_4Se_8 , par exemple, a été testé en batterie lithium-ion et donne des résultats encourageants^[1].

Références

- [1] Renaud, A. Intercalation du lithium dans les composés GaTa_4Se_8 et GaV_4S_8 et influence sur leurs propriétés physiques. *Rapport de stage de master 1, Université de Nantes*, 2009.
- [2] Vandenberg, J.M. and Brasen, D. Structural behavior of the ferromagnetic spinels $\text{Al}_x\text{Mo}_2\text{S}_4$ and $\text{Ga}_x\text{Mo}_2\text{S}_4$, containing tetrahedral clusters of molybdenum atoms. *Journal of Solid State Chemistry*, 1975, **14**(2), 203-208.
- [3] Brasen, D., Vandenberg, J.M., Robbins, M., Willens, R.H., Reed, W.A., Sherwood, R.C. and Pinder, X.J. Magnetic and crystallographic properties of spinels of the type $\text{A}_x\text{B}_2\text{S}_4$ where A = Al, Ga, and B = Mo, V, Cr. *Journal of Solid State Chemistry*, 1975, **13**(4), 298-303.
- [4] Cario, L., Vaju, C., Corraze, B., Guiot, V. and Janod, E. Electric-Field-Induced Resistive Switching in a Family of Mott Insulators: Towards a New Class of RRAM Memories. *Advanced Materials*, 2010, **22**(45), 5193-5197.
- [5] Souchier, E., Cario, L., Corraze, B., Moreau, P., Mazoyer, P., Estournès, C., Retoux, R., Janod, E. and Besland, M.-P. First evidence of resistive switching in polycrystalline GaV_4S_8 thin layers. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2011, **5**(2), 53-55.
- [6] Tranchant, J., Janod, E., Cario, L., Corraze, B., Souchier, E., Leclercq, J.L., Cremillieu, P., Moreau, P. and Besland, M.P. Electrical characterizations of resistive random access memory devices based on GaV_4S_8 thin layers. *Thin Solid Films*, 2013, **533**(0), 61-65.
- [7] Diamonds. *Buildsoft*.
- [8] Chudo, H., Michioka, C., Nakamura, H. and Yoshimura, K. Magnetic and structural transitions of GeV_4S_8 . *Physica B: Condensed Matter*, 2006, **378-380**(0), 1150-1151.
- [9] Guiot, V. Comportement hors équilibre des isolants de Mott sous champs électrique : transition résistive par effet d'avalanche électronique dans les composés AM_4X_8 (A=Ga, Ge ; M=V, Nb, Ta ; X = S, Se) et $\text{Ni}(\text{S,Se})_2$. *Thèse de Doctorat, Université de Nantes*, 2011.
- [10] Souchier, E. Elaboration de couches minces de GaV_4S_8 par pulvérisation magnétron : du matériau au premier dispositif pour mémoire à transition résistive. *Thèse de Doctorat, Université de Nantes*, 2010.
- [11] Souchier, E., Besland, M.P., Tranchant, J., Corraze, B., Moreau, P., Retoux, R., Estournès, C., Mazoyer, P., Cario, L. and Janod, E. Deposition by radio frequency magnetron sputtering of GaV_4S_8 thin films for resistive random access memory application. *Thin Solid Films*, 2012, **533**(0), 54-60.
- [12] Corraze, B., Janod, E., Cario, L., Moreau, P., Lajaunie, L., Stoliar, P., Guiot, V., Dubost, V., Tranchant, J., Salmon, S., Besland, M.P., Phuoc, V.T., Cren, T., Roditchev, D., Stéphan, N., Troadec, D. and Rozenberg, M. Electric field induced avalanche breakdown and non-volatile resistive switching in the Mott Insulators AM_4Q_8 . *The European Physical Journal Special Topics*, 2013, **222**(5), 1046-1056.
- [13] Sahoo, Y. and Rastogi, A.K. Evidence of hopping conduction in the V 4 -cluster compound GaV_4S_8 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1993, **5**(32), 5953.
- [14] Dorolti, E., Cario, L., Corraze, B.t., Janod, E., Vaju, C., Koo, H.-J., Kan, E. and Whangbo, M.-H. Half-Metallic Ferromagnetism and Large Negative Magnetoresistance in the New Lacunar Spinel GaTi_3VS_8 . *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(16), 5704-5710.
- [15] Rodriguez-Carvajal, J. PROGRAM FullProf.2k Version 5.20. 2011.

- [16] Haeuseler, H., Reil, S. and Elitok, E. Structural investigations in the system $\text{Ga}_0.5\text{V}_2\text{S}_4\text{-Ga}_0.5\text{V}_2\text{Se}_4$. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, **3**(4-5), 409-412.
- [17] Mazouzi, D., Lestriez, B., Roué, L. and Guyomard, D. Silicon Composite Electrode with High Capacity and Long Cycle Life. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009, **12**(11), A215-A218.
- [18] schéma réalisé par Bernard Lestriez, maître de conférence à L'Institut des matériaux Jean Rouxel (IMN).
- [19] Stevens, D.A. and Dahn, J.R. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, **147**(4), 1271-1273.
- [20] Cabana, J., Monconduit, L., Larcher, D. and Palacín, M.R. Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Advanced Materials*, 2010, **22**(35), E170-E192.
- [21] Datta, M.K., Epur, R., Saha, P., Kadakia, K., Park, S.K. and Kumta, P.N. Tin and Graphite based Nanocomposites: Potential Anode for Sodium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 2012(0).
- [22] Senoh, H., Kageyama, H., Takeuchi, T., Nakanishi, K., Ohta, T., Sakaebe, H., Yao, M., Sakai, T. and Yasuda, K. Gallium (III) sulfide as an active material in lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(13), 5631-5636.
- [23] Saint, J. Matériaux d'électrode négative pour accumulateur à ions lithium: étude des systèmes binaires Li-Ga et Li-B et des composites silicium carbone. *Thèse de Doctorat, Université de Picardie-Jules Verne*, 2005.
- [24] Saint, J., Morcrette, M., Larcher, D. and Tarascon, J.M. Exploring the Li-Ga room temperature phase diagram and the electrochemical performances of the Li_xGa alloys vs. Li. *Solid State Ionics*, 2005, **176**(1-2), 189-197.
- [25] Okamoto, H. ASM Handbook : Binary Alloy Phase Diagrams. 1991.
- [26] Abbaschian, G.J. Surface tension of liquid gallium. *Journal of the Less Common Metals*, 1975, **40**(3), 329-333.
- [27] Hardy, S.C. The surface tension of liquid gallium. *Journal of Crystal Growth*, 1985, **71**(3), 602-606.
- [28] Baggetto, L.c., Keum, J.K., Browning, J.F. and Veith, G.M. Germanium as negative electrode material for sodium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2013, **34**(0), 41-44.
- [29] Kummer, J.T. and Weber, N. A sodium-sulfur secondary Battery. *SAE Technical paper*, 1967, **670179**.
- [30] Hwang, T.H., Jung, D.S., Kim, J.-S., Kim, B.G. and Choi, J.W. One-Dimensional Carbon-Sulfur Composite Fibers for Na-S Rechargeable Batteries Operating at Room Temperature. *Nano Letters*, 2013, **13**(9), 4532-4538.
- [31] Kim, Y., Hwang, H., Lawler, K., Martin, S.W. and Cho, J. Electrochemical behavior of Ge and GeX_2 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) glasses: Improved reversibility of the reaction of Li with Ge in a sulfide medium. *Electrochimica Acta*, 2008, **53**(15), 5058-5064.
- [32] Cheng, F. and Chen, J. Transition metal vanadium oxides and vanadate materials for lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(27), 9841-9848.
- [33] Marmorstein, D., Yu, T.H., Striebel, K.A., McLarnon, F.R., Hou, J. and Cairns, E.J. Electrochemical performance of lithium/sulfur cells with three different polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*, 2000, **89**(2), 219-226.
- [34] Lécuyer, M., Gaubicher, J.L., Deschamps, M., Lestriez, B., Brousse, T. and Guyomard, D. Structural changes of a Li/S rechargeable cell in Lithium Metal Polymer technology. *Journal of Power Sources*, 2013, **241**(0), 249-254.

- [35] Moreau, P., Guyomard, D., Gaubicher, J. and Boucher, F. Structure and Stability of Sodium Intercalated Phases in Olivine FePO_4 . *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(14), 4126-4128.
- [36] Zaghib, K., Trottier, J., Hovington, P., Brochu, F., Guerfi, A., Mauger, A. and Julien, C.M. Characterization of Na-based phosphate as electrode materials for electrochemical cells. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(22), 9612-9617.
- [37] Tarascon, J.M. and Guyomard, D. New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon Li-ion cells. *Solid State Ionics*, 1994, **69**(3-4), 293-305.
- [38] Casas-Cabanas, M., Roddatis, V.V., Saurel, D., Kubiak, P., Carretero-Gonzalez, J., Palomares, V., Serras, P. and Rojo, T. Crystal chemistry of Na insertion/deinsertion in FePO_4 - NaFePO_4 . *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(34), 17421-17423.
- [39] Oh, S.-M., Myung, S.-T., Jang, M.-W., Scrosati, B., Hassoun, J. and Sun, Y.-K. An advanced sodium-ion rechargeable battery based on a tin-carbon anode and a layered oxide framework cathode. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(11), 3827-3833.
- [40] Ponrouch, A., Dedryvere, R., Monti, D., Demet, A.E., Ateba Mba, J.M., Croguennec, L., Masquelier, C., Johansson, P. and Palacin, M.R. Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**(8), 2361-2369.
- [41] Morales, J., Vicente, C.P.r., Santos, J. and Tirado, J.L. Electrochemical Characteristics of Crystalline and Amorphous SnS_2 in Lithium Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 1996, **143**(9), 2847-2851.
- [42] Morales, J., Vicente, C.P.r., Santos, J. and Tirado, J.L. $\text{SnSe}_y\text{S}_{2-y}$ cathodic materials in lithium and sodium cells. *Electrochimica Acta*, 1997, **42**(3), 357-367.
- [43] Hernán, L., Morales, J., Sánchez, L. and Santos, J. Electrochemical Cointercalation of Propylene Carbonate with Alkali Metals in SnS_2 Single Crystals. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999, **146**(2), 657-662.
- [44] Espinós, J.P., González-Elipe, A.R., Hernán, L., Morales, J., Sánchez, L. and Santos, J. Ultra-high vacuum deposition of Na on SnS_2 in single crystal and powder forms: evidence of a decomposition reaction. *Surface Science*, 1999, **426**(2), 259-267.
- [45] Momma, T., Shiraishi, N., Yoshizawa, A., Osaka, T., Gedanken, A., Zhu, J. and Sominski, L. SnS_2 anode for rechargeable lithium battery. *Journal of Power Sources*, 2001, **97-98**(0), 198-200.
- [46] Komaba, S., Murata, W. and Ozeki, T. Advanced Carbon Anode for Na-Ion Batteries. *ECS Meeting Abstracts*, 2009, **902**(8), 684.
- [47] Ponrouch, A., Marchante, E., Courty, M., Tarascon, J.-M. and Palacin, M.R. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(9), 8572-8583.
- [48] Komaba, S., Ishikawa, T., Yabuuchi, N., Murata, W., Ito, A. and Ohsawa, Y. Fluorinated Ethylene Carbonate as Electrolyte Additive for Rechargeable Na Batteries. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3**(11), 4165-4168.
- [49] Peled, E., Sternberg, Y., Gorenshtein, A. and Lavi, Y. Lithium-Sulfur Battery: Evaluation of Dioxolane-Based Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 1989, **136**(6), 1621-1625.
- [50] Chang, D.-R., Lee, S.-H., Kim, S.-W. and Kim, H.-T. Binary electrolyte based on tetra(ethylene glycol) dimethyl ether and 1,3-dioxolane for lithium-sulfur battery. *Journal of Power Sources*, 2002, **112**(2), 452-460.

Chapitre 4

AV_4S_8 , spectroscopies et mécanisme

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit les caractéristiques électrochimiques de plusieurs matériaux soufrés et en particulier du matériau AV_4S_8 ($A=Ga, Ge$).

Nous avons regardé l'influence de certains paramètres et nous avons vu comment il serait possible d'optimiser ce matériau en tant qu'électrode négative de batterie sodium-ion voire de créer un dispositif complet.

Ces deux derniers points sont dépendants du mécanisme et une compréhension de celui-ci permettrait certainement d'améliorer encore les caractéristiques du matériau. Afin de comprendre ce mécanisme de réaction de nombreuses expériences ont été réalisées.

Dans un premier temps des études de diffraction des rayons X *in situ* et de RMN du solide seront présentées. Puis, des clichés de microscopie électronique en TEM seront exposés, ainsi que quelques résultats d'analyses EDX car des indices sur le mécanisme peuvent en découler.

Dans un second temps, après une introduction rapide sur la théorie, deux expériences de spectroscopies seront présentées. Il s'agit de la spectroscopie par perte d'énergie des électrons à l'aide d'un microscope électronique en transmission et de la spectroscopie d'absorption des rayons X qui a été réalisée sur la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL.

I) Etudes des espèces formées durant le cyclage.

Dans cette première partie, nous allons nous intéresser aux analyses qui ont été utilisées dans le but d'observer la création de nouvelles espèces durant la première décharge.

1) DRX *in situ*

Afin de réaliser des DRX *in situ* sur les matériaux étudiés, un dispositif Swagelok[®] spécifique avec des fenêtres de Béryllium a été utilisé^[1]. L'électrode à base de AV_4S_8 est directement déposé sur la fenêtre sans autre collecteur ce qui permet de ne pas créer d'autres obstructions aux rayons X. Le système Swagelok[®] est relié à un VMP afin d'assurer le cyclage. Un cliché du dispositif utilisé est représenté Figure 83.



Figure 83 : Cliché du dispositif utilisé afin d'obtenir des diffractogrammes de rayons X durant le cyclage du matériau.

Les diffractogrammes obtenus en fonction du temps sont mis en relief sur la Figure 84 avec en parallèle le profil de la décharge correspondant. Dans le cas de GeV_4S_8 , le matériau subit un cyclage galvanostatique à un régime de C/50. Dans le cas de GaV_4S_8 , il s'agit d'un régime de C/80. Dans les deux cas, un diffractogramme est enregistré en 1h20 entre $21^\circ < 2\theta < 43^\circ$ avec un pas de $0,017^\circ$ (3,7 secondes par pas) puis deux diffractogrammes sont effectués en 30 minutes pour $21^\circ < 2\theta < 25^\circ$ et $36^\circ < 2\theta < 40^\circ$ avec un pas de $0,017^\circ$ (7.65 secondes par pas). Cette séquence est ensuite répétée afin d'obtenir de nombreux diagrammes de diffraction pris dans les mêmes conditions.

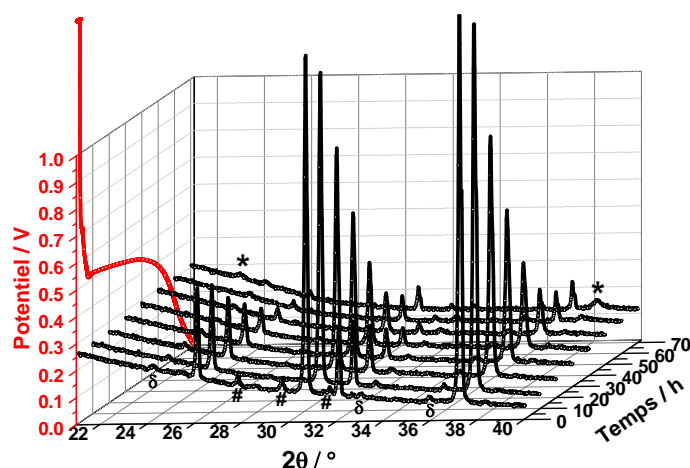


Figure 84 : Diagrammes de diffraction des rayons X collectés durant la première décharge pour une cellule électrochimique $\text{Na}/\text{GaV}_4\text{S}_8$ déchargée à $0,05\text{V}$ à une vitesse de 1 Na en 5h.

Il est d'abord important de constater que les raies qui correspondent au matériau GaV_4S_8 (sans annotation) disparaissent presque totalement durant la première décharge (Figure 84). Il s'agit des pics correspondant à des valeurs 2θ de $21,25^\circ$, $30,67^\circ$, $32,07^\circ$ et $37,20^\circ$. Cette disparition presque totale des raies se déroule durant le premier palier et est définitive. En effet, les pics de diffraction de GaV_4S_8 n'évoluent plus durant les charges et décharges suivantes (Le même graphique avec un cycle complet est disponible en annexe 7). Les pics correspondant à la structure cristallographique de GaV_4S_8 n'ayant pas tout à fait disparu à la fin de la première décharge correspondent à des grains de matériau qui n'ont pas réagi, en raison de leur mauvais contact électrique avec le reste du système.

D'autres pics que ceux correspondant aux raies de GaV_4S_8 peuvent être observés sur les différents diffractogrammes en fonction du temps. Ceux-ci ont été annotés avec différents symboles. Afin de suivre l'évolution des autres raies de diffraction, une soustraction a été effectuée entre les pics obtenus pour le premier diagramme de diffraction et le dernier diffractogramme. Cette soustraction est représentée sur la Figure 85.

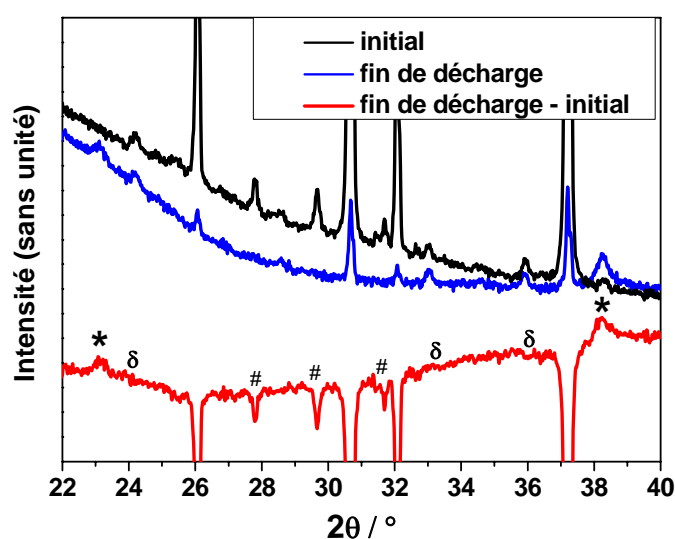


Figure 85 : Diagrammes de diffraction initial, en fin de décharge et leur soustraction pour une batterie $\text{GaV}_4\text{S}_8/\text{Na}$.

Les pics correspondant à la phase parasite Ga_2S_3 disparaissent au début de la décharge, avant l'apparition du premier palier. Ils sont représentés sur les différentes figures par le symbole # et les raies correspondantes ont des valeurs 2θ de $27,78^\circ$, $29,67^\circ$ et $31,70^\circ$. Comme il a été discuté dans le chapitre 3, la disparition de ces pics correspond au léger décrochage de la courbe de potentiel avant le début du premier plateau.

Les très faibles pics ayant été annotés par le symbole δ n'ont pas été identifiés. Les valeurs correspondant à ces trois pics sont $24,21^\circ$, $33,05^\circ$ et $35,92^\circ$. Ceux-ci n'évoluent pas (ou très peu) durant le cyclage. Cela est particulièrement visible sur la Figure 85 puisque les pics disparaissent lorsque le premier et le dernier diffractogramme sont soustraits. Ils ne sont donc pas impliqués dans le processus électrochimique.

La soustraction présentée en Figure 85 permet de voir que les seuls pics de diffraction qui apparaissent sont ceux représentés par le symbole *. Ces larges pics, apparaissant entre le début et la fin de la première décharge, pour des valeurs de $23,15^\circ$ et $38,27^\circ$, correspondent assez bien à la phase Na_2S (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, ICSD : 56024). Ceux-ci sont très peu visibles. Afin de suivre leur évolution durant la décharge, une soustraction entre les diffractogrammes successifs est effectuée. En reportant ces points sur un graphique en fonction du temps, comme il a été effectué sur la Figure 86, il est possible de suivre la vitesse de progression de l'intensité du pic le plus important (pour $2\theta = 38,27^\circ$).

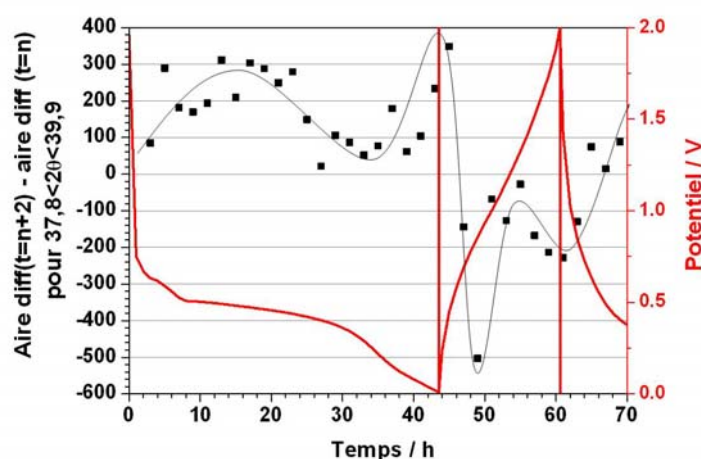


Figure 86 : Potentiel en fonction du temps d'une même batterie ayant cyclée à un régime de $C/40$ (décharge en 40 heures) et valeur de la soustraction des aires obtenus sous les diffractogrammes successifs pour $36^\circ < 2\theta < 40^\circ$.

Lorsque les points ont une valeur positive, la vitesse d'apparition du pic est positive. Là encore, les points sont mis en corrélation avec la courbe électrochimique. Une courbe de tendance a également été tracée. Cette courbe de tendance montre une forte apparition du pic en milieu de décharge (centrée sur 0,48 V) suivi d'une diminution de la vitesse en fin de plateau. Enfin, quand le potentiel atteint 0,1 V, il y a une grande augmentation de la vitesse d'apparition du pic correspondant à Na_2S . Dès le début de la charge suivante, les points

passent sous 0. Ceci implique que la vitesse de disparition du pic augmente fortement, surtout pour un potentiel inférieur à 1 V et reste élevée tout le long de la charge à une valeur négative. Lors de la décharge suivante, la vitesse d'apparition du pic est de nouveau positive.

Egalement, il est intéressant de noter qu'une observation pas à pas des deux pics correspondant à Na_2S durant la charge a permis de constater que ceux-ci se décalent peu à peu vers les hauts 2θ en disparaissant lors de la charge. Cette tendance est représentée à l'aide de la flèche rouge sur la Figure 87 pour le pic à $38,3^\circ$.

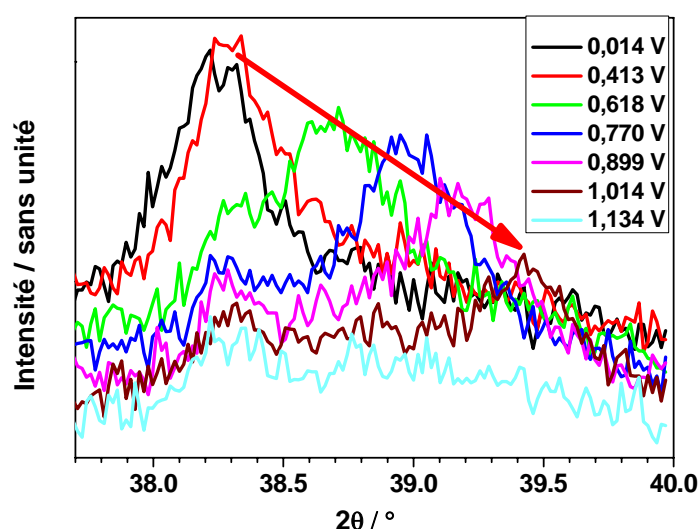


Figure 87 : Suivi du pic correspondant à la raie à $38,5^\circ$ de Na_2S durant l'oxydation de l'électrode en batterie sodium-ion.

Un déplacement de plus de 1° ne peut s'expliquer uniquement par un changement de la taille des structures. Une nouvelle recherche dans les bases de données bibliographiques a permis de constater que ces valeurs étaient en bonne correspondance avec la phase Na_2S_2 (groupe d'espace : $\text{P6}_3/\text{mmc}$). Cette deuxième analyse est à prendre avec précaution puisque un écart de près de $2\theta = 0,8^\circ$ est observée entre le pic expérimental à $39,2^\circ$ et la raie la plus intense $(-1\ 2\ 0)$ de Na_2S_2 . De plus, la raie $(0\ 1\ 2)$ pour approximativement $2\theta = 28,8^\circ$ devrait apparaître, or celle-ci n'est pas observée.

Un suivi du paramètre de maille de la structure durant la décharge a également été effectué. Une évolution de la valeur du paramètre de maille correspondrait à des substitutions dans la structure cristallographique ou à des remplissages de lacunes. Dans le cas présenté ici, il s'agirait de constater une insertion des ions sodium dans la structure ou une extrusion des ions gallium. L'affinement des diagrammes a été effectué en mode Full Pattern Matching avec

le logiciel Fullprof. Le paramètre de maille de la structure pour chaque diffractogramme est ainsi déterminé après optimisation. Sur la Figure 88, les valeurs de paramètres de maille obtenus à l'aide de cette méthode ainsi que les barres d'erreurs à 95 % ont été représentées en fonction du temps.

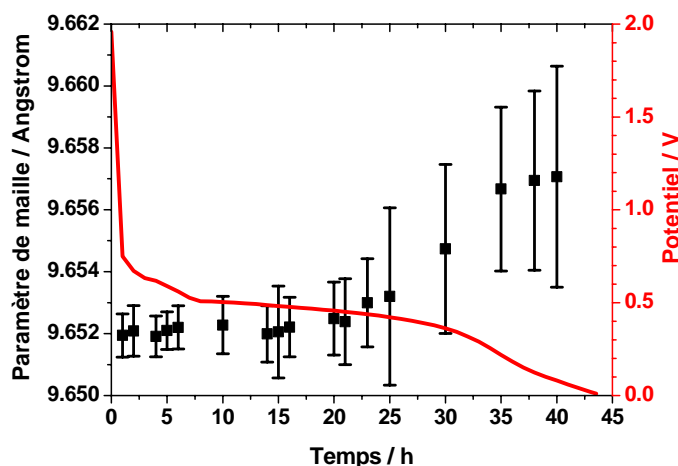


Figure 88 : Paramètres de maille de GaV_4S_8 calculés à partir du traitement en mode Full Pattern Matching pour les diffractogrammes successifs obtenus lors de la diffraction des rayons X *in situ*.

L'intensité des pics correspondant aux raies de GaV_4S_8 diminuant au cours de la décharge, il est cohérent d'observer une augmentation de la barre d'erreur au cours de la décharge. La valeur du paramètre de maille obtenu augmente légèrement durant la décharge mais la différence entre les paramètres obtenus en début et en fin de décharge (0,005 Å) est très faible et, par conséquent, il est fort probable qu'aucune insertion de sodium ou extrusion de gallium n'ait lieu.

La largeur à mi-hauteur des pics a également été calculée à différents stades de la décharge. En utilisant cette valeur, il est possible d'obtenir la taille des cristallites à l'aide de la formule de Scherrer :

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cos \theta}$$

t représentant la taille des cristallites, λ , la longueur d'onde de l'onde incidente, représentant, ε , la largeur intégrale d'un pic et θ , la moitié de la déviation de l'onde.

Cette formule a été utilisée sur le pic le plus important (à 37°) de GaV_4S_8 sur plusieurs diffractogrammes consécutifs obtenus en cours de décharge. Les résultats sont reportés sur la Figure 89.

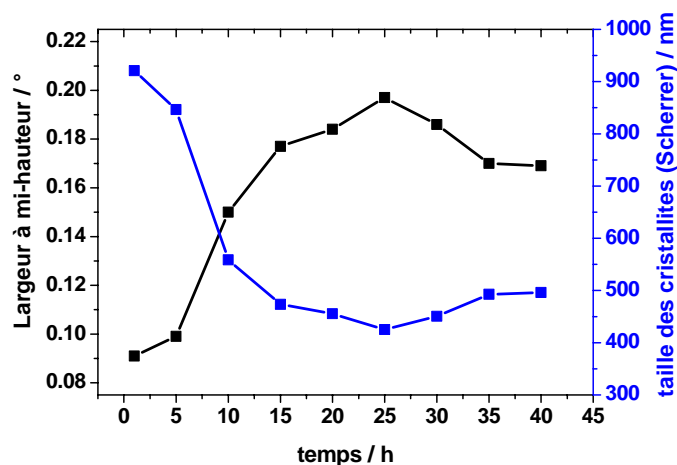


Figure 89 : Largeur à mi-hauteur du pic à 37° pour différents diffractogrammes de GaV_4S_8 obtenus à différentes étapes de la décharge. L'échelle de droite indique la taille des cristallites associées calculée à l'aide de la formule de Scherrer.

Une diminution de la taille des cristallites est observée durant la décharge. Cette diminution de la taille des cristallites peut être associée à un mécanisme de réaction du matériau avec le sodium de type cœur-coquille. Ainsi la réaction entraînant l'amorphisation du matériau agirait dans un premier temps en surface des cristallites puis progressivement se décalerait plus en profondeur, entraînant une diminution progressive de la taille des cristallites. Il faut noter que la taille obtenue en début de décharge indique que nous sommes en limite d'utilisation de cette loi puisque celle-ci convient uniquement pour des tailles de cristallites inférieures à $1\mu\text{m}$.

L'analyse de diffraction des rayons X *in situ* a également été effectuée pour un échantillon de GeV_4S_8 . Les résultats sont présentés sur la Figure 90.

Pour rappel, la phase GeV_4S_8 est obtenue pure et aucune phase parasite n'a été observée sur les différents diffractogrammes GeV_4S_8 ex situ. Contrairement au cas de GaV_4S_8 , des pics qui peuvent correspondre à Na_2S n'ont pas été détectés. Le seul pic observé n'appartenant pas à la structure est un pic δ qui existait aussi dans le cas de GaV_4S_8 et n'évoluant pas durant le cyclage. Comme pour le cas de GaV_4S_8 , on assiste à une disparition progressive des pics durant la première décharge et cette disparition est définitive. Aucune autre phase cristalline

n'apparaît pour cette électrode (Le même graphique avec un cycle presque complet est également disponible en annexe 7).

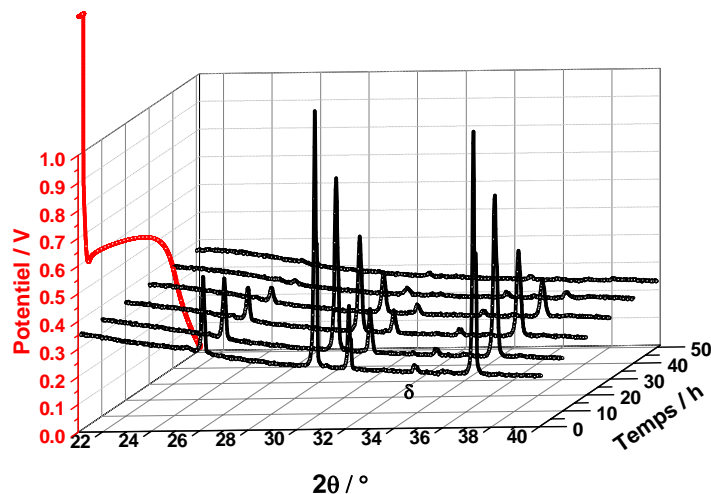


Figure 90 : Diagrammes de diffraction des rayons X collectés durant la première décharge pour une cellule électrochimique Na/GeV_4S_8 déchargée à $0,05V$ à une vitesse de $1 Na$ en $3h$.

Ainsi, ces analyses ont permis de mettre en valeur l'amorphisation définitive du matériau durant la première décharge. Cette amorphisation explique l'allure électrochimique particulière de cette première décharge par rapport aux charges et décharges suivantes. Egalement, elles ont permis de démontrer une différence de réaction avec le sodium entre les deux matériaux. Bien que les courbes électrochimiques soient proches, du Na_2S apparaît en fin de décharge dans le cas de GaV_4S_8 mais pas dans le cas de GeV_4S_8 . Le Na_2S réapparaît et disparaît de nouveau durant les charges et décharges successives.

2) RMN du solide

La diffraction des rayons X *in situ* a permis d'observer qu'aucune nouvelle phase cristalline n'apparaît dans l'échantillon de GaV_4S_8 excepté Na_2S en fin de décharge. La quantité de Na_2S sous forme cristalline durant la décharge de la batterie est cependant très faible. Afin de vérifier si d'autres espèces apparaissent sous forme amorphe, la RMN du solide sur le sodium a été utilisée.

Cette analyse est réalisée *ex situ*. Afin que le matériau ne soit pas en contact avec l'air, les rotors utilisés sont préparés en boîte à gants. L'électrode, après cyclage en batterie, est arrêtée au stade électrochimique choisi et est extraite de la batterie en boîte à gants. Après extraction, elle est rincée dans le PC, qui est le solvant d'électrolyte, afin d'ôter les traces d'électrolyte toujours présents sur l'électrode. Après cela, l'électrode est rincée à l'aide de DMC. Le second rinçage dans le DMC permet un séchage plus rapide de l'électrode car le DMC a une température de vaporisation plus faible que celle du PC. L'électrode est ensuite séchée dans un Büchi sous vide avant d'être introduite de nouveau en boîte à gants. L'électrode est ensuite grattée et la poudre ainsi récupérée est introduite dans un rotor.

Le spectromètre RMN qui a d'abord été utilisé fonctionne avec un champ de 4,7 T (200 MHz) dans lequel l'échantillon a subi approximativement 400000 scans à une vitesse de rotation du rotor se situant entre 20 à 30 Hz. La référence qui a été utilisée est NaCl.

Des tests préalables avaient été réalisés sur le sodium dans le laboratoire et ont permis de connaître les paramètres d'acquisition des spectres optimisés pour cette analyse. L'utilisation d'un simple pulse de 90° conduit à de fortes distorsions de la ligne de base, rendant l'exploitation des résultats difficile. Il faut donc utiliser une séquence de type Hahn-echo, technique particulière consistant à relancer une impulsion magnétique durant la relaxation afin de refocaliser le signal RMN débarrassé des signaux parasites causant les distorsions de la ligne de base. Cette technique, bien qu'efficace, se fait au détriment d'un signal légèrement diminué.

L'analyse a tout d'abord été effectuée sur le matériau à la fin de la décharge. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 91.

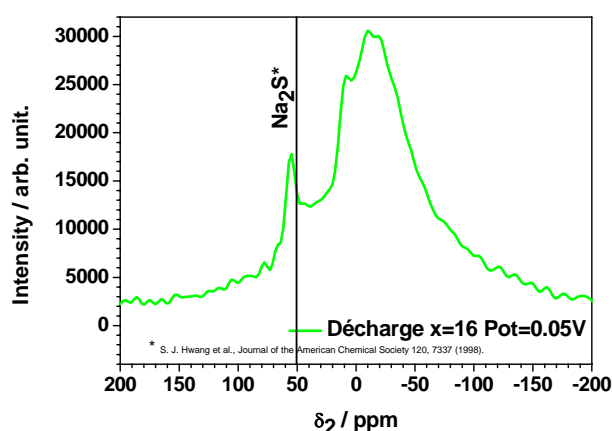


Figure 91 : Spectre de RMN ^{23}Na MAS d'un échantillon de GaV_4S_8 en fin de décharge. ($\text{Na}_{16}\text{GaV}_4\text{S}_8$). Cette analyse a duré 15h environ.

Dans le cas de cet échantillon, l'analyse permet de constater un environnement chimique non uniforme du sodium en fin de décharge. Un pic fin à -53 ppm est observé. Ce pic fin semble indépendant des autres pics. En effet, des affinements des spectres obtenus, réalisés avec une forme de raie quadripolaire n'ont pas été concluants. Un large pic autour de 0 ppm est également visible avec des pics sous jacents semblant apparaître à 8, -9 et -19 ppm.

En se basant sur la littérature^[2] (Figure 92), le pic le plus à gauche peut être attribué à Na_2S . Les trois autres pics n'ont pas été trouvés dans la littérature.

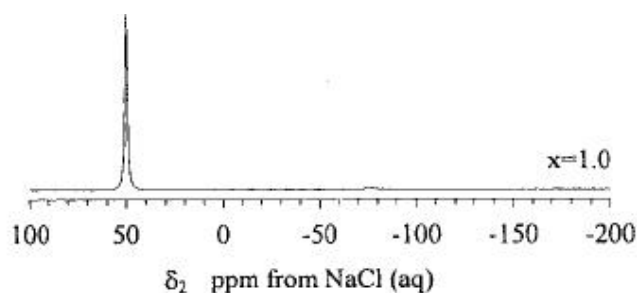


Figure 92 : Spectre ^{23}Na MAS NMR de Na_2S obtenu à 5.9 T extraite d'une publication de Hwang et al^[2].

Afin de se faire une idée de l'évolution de la présence des phases durant le premier cycle électrochimique, d'autres échantillons ont été observés en RMN du sodium. Pour ces nouvelles analyses, un autre spectromètre a été utilisé. Celui-ci a un champ de 11,75 T (500 MHz). Les résultats obtenus pour des échantillons ayant été arrêtés à différents stades de cyclage sont présentés sur la Figure 93.

Les échantillons présentant de la fibre de verre, il n'est pas possible d'obtenir une analyse quantitative des différents environnements chimiques du sodium. (Il faudrait de plus pouvoir déconvoluer le pic principal.)

Le sodium semble avoir, dans ces électrodes, 4 environnements principaux que nous numérotions A, B, C et D dans l'ordre croissant des ppm. Comme il a déjà été discuté, le pic D peut raisonnablement être attribué à Na_2S . Les trois autres n'ont pas été trouvés dans la littérature. Durant la première partie de la décharge, il est observé l'apparition d'un pic A principal et large à -10 ppm, d'un léger fin pic B à 4 ppm et d'un léger large pic C à 15 ppm. Durant la décharge, le pic C diminue en intensité et se décale légèrement vers la droite (ppm

croissant) et le pic D apparaît progressivement (comme vu en DRX). Le pic B reste très léger et le pic principal ne semble pas changer de forme. Durant la charge enfin, les pics C et D disparaissent progressivement et le pic B croît intensément.

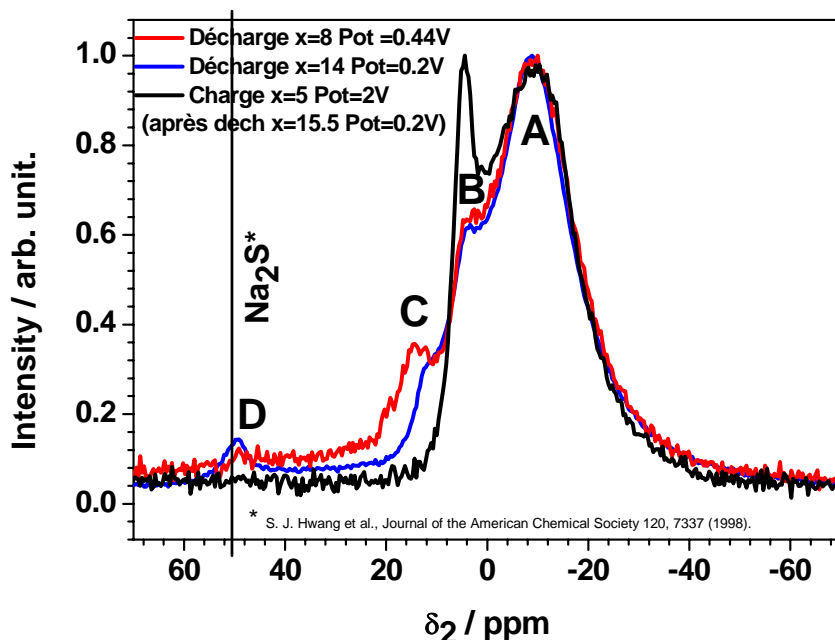


Figure 93 : Spectres de RMN ^{23}Na MAS obtenus dans des conditions quasi-similaires de plusieurs échantillons de GaV_4S_8 ayant subi une partie de cyclage électrochimique en batterie sodium-ion.

Bien qu'elle ne réponde pas à des questions précises, sur le mécanisme de réaction notamment, car aucune référence n'a été passée, cette technique de caractérisation permet de confirmer l'indexation des raies qui avait été effectuée en diffraction des rayons X et qui concernait l'apparition de Na_2S à bas potentiel.

Elle permet également d'effectuer le constat que bien que le pic associé à l'environnement A semble beaucoup plus important que les autres, différents environnements du sodium sont observés. Ainsi, lors du premier cycle électrochimique, un environnement principal est observé, ainsi que trois environnements secondaires. Ces trois environnements se succèdent lors d'un cycle électrochimique. L'environnement C est d'abord majoritaire, puis l'environnement D, correspondant à Na_2S apparaît en fin de décharge. Enfin, l'environnement B, bien qu'il soit présent depuis le début, prend de l'importance durant la charge.

Cette succession d'importance de l'intensité entre les pics C, D puis B fait penser à une cascade de réactions. Une hypothèse possible est que l'environnement B corresponde à du NaS . En effet, il apparaît durant la charge, au moment où le pic correspondant à Na_2S

apparaît. Cela serait en accord avec la diffraction des rayons X. Cependant, il faut rappeler que l'apparition de pics correspondant à NaS en diffraction des rayons X était seulement suspectée.

Une autre hypothèse possible est que l'environnement C corresponde à un produit de décomposition de Ga_2S_3 en début de décharge puis se transforme en Na_2S à la fin de la décharge. Lors de la charge suivante correspondant au départ d'atomes de sodium, le Na_2S se transformerait alors en un autre composé présentant du soufre et peut-être du vanadium. Cela expliquerait pourquoi Na_2S est identifié en diffraction des rayons X en fin de décharge dans le cas de GaV_4S_8 , qui présente une légère phase parasite Ga_2S_3 et pas dans le cas de GeV_4S_8 . Afin de vérifier cette hypothèse, il serait intéressant de réaliser de la RMN du sodium sur des échantillons de Ga_2S_3 en cours de décharge. Ces expériences n'ont pas pu être réalisées durant le travail de thèse par manque de temps.

On peut également s'interroger sur l'influence des rinçages successifs (PC, DMC) des électrodes avant les mesures. Ainsi une partie des éléments présents sur l'électrode (du Na_2S par exemple) peut être éliminée lors du rinçage.

Ce rinçage a été effectué car, à l'inverse, une absence de rinçage peut laisser des traces d'électrolyte sur l'électrode. Des études plus longues permettraient sans doute d'une part, de vérifier la présence ou non d'électrolyte en le testant pur et d'autre part, de quantifier précisément les différentes espèces créées au cours du cyclage.

II) Observation à l'aide du microscope électronique en transmission

Le microscope électronique en transmission a été utilisé à de nombreuses reprises durant ce travail de recherche afin de réaliser de l'imagerie, de la caractérisation EDX et de la spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS en anglais).

1) Le microscope

La microscopie électronique en transmission est une technique de caractérisation où un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon très mince (typiquement inférieur à

la centaine de nanomètre). Cette technique, basée sur le même principe que celui du microscope optique, mais pour laquelle les photons ont été remplacés par des électrons, a pour principal avantage une résolution spatiale meilleure permettant d'observer les matériaux à une échelle atomique. Outre l'imagerie dans l'espace réel, cette technique permet également la réalisation de clichés de diffraction et l'analyse de la composition chimique en utilisant les fortes interactions électron-matière.

Le microscope utilisé est un Hitachi HF2000. Il est équipé d'un canon à émission de champ froid (FEG : Field Emission Gun). Utilisé avec une tension d'accélération de 100 kV, ce dispositif permet l'obtention en EELS d'une résolution énergétique de 0,7 eV en routine.

2) Préparation des échantillons

La préparation de l'échantillon est effectuée de la même manière que celle qui a été présentée dans la partie I-2 concernant la RMN du solide. L'électrode, après cyclage en batterie est arrêtée au stade électrochimique choisi et extraite de la batterie en boîte à gants. Après extraction, elle est rincée dans le PC, qui est le solvant d'électrolyte, afin d'ôter les traces d'électrolyte toujours présentes sur l'électrode. Après cela, l'électrode est rincée à l'aide de DMC. Le second rinçage dans le DMC permet un séchage plus rapide de l'électrode car le DMC a une température de vaporisation plus faible que celle du PC. La poudre d'électrode est alors extraite de l'électrode et broyée dans un mortier. La poudre est ensuite déposée sur une grille de MET de 300 mesh recouverte d'une peau de carbone amorphe trouée. La grille est ensuite introduite dans un porte-objet de transfert sous vide (Gatan 626), représenté sur la Figure 94. Toutes ces opérations ont lieu en boîte à gants.

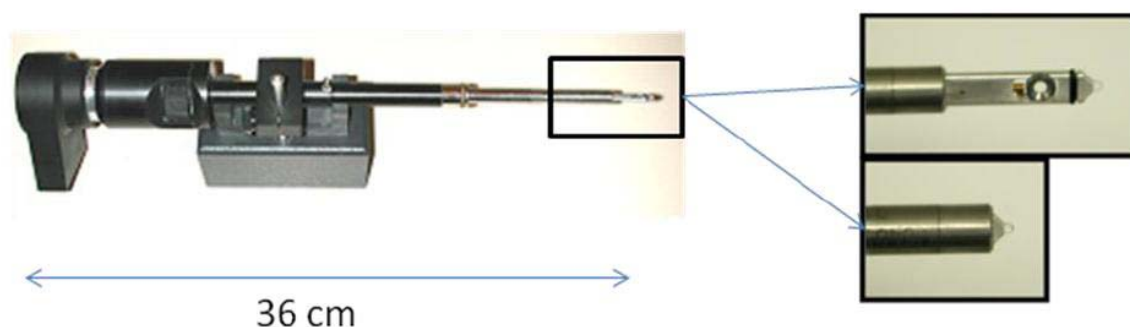


Figure 94 : Porte-objet de transfert sous-vide

Une fois la chambre étanche du porte-objet close, celui-ci est sorti de la boîte à gants et introduit dans un bâti sous vide. La chambre du porte-objet est alors ouverte lorsqu'une pression inférieure à 10^{-5} mbar est atteinte. Ainsi, l'argon est chassé et lorsque la chambre du porte-objet est refermée, elle est sous vide. Le porte-objet peut alors être introduit dans le microscope électronique en transmission.

3) Observation des électrodes et EDX

Sur la Figure 95, il est possible d'observer des images obtenues en fin de décharge et en fin de charge sur un grain du matériau.

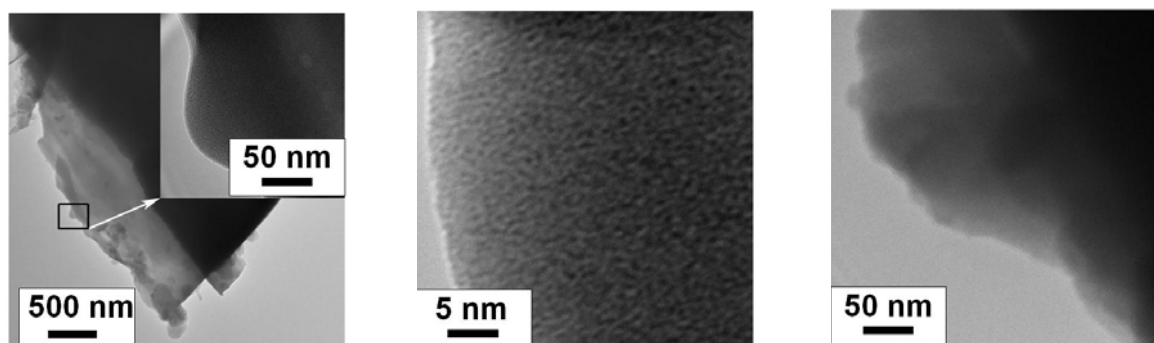


Figure 95 : Clichés de microscopie électronique en transmission de grains de GaV_4S_8 après cyclage en batterie et arrêt à différentes étapes électrochimiques. L'image la plus à gauche et celle du centre correspondent à une vue, à différentes échelles, d'un grain appartenant à une électrode en fin de décharge. L'image la plus à droite correspond à une vue d'un grain appartenant à une électrode dont le cyclage a été arrêté en fin de charge.

Il faut noter, tout d'abord, qu'il y a une grande homogénéité des grains observés. Ainsi, quelle que soit l'échelle d'observation, aucune nouvelle structure (nanofils, nanoparticules...) provenant du matériau n'a pu être observée sur les différents échantillons étudiés, correspondant à des électrodes ayant été arrêtées à différentes étapes de cyclage. La seconde constatation importante concerne la forme et l'allure des grains. Comme, il avait été évoqué dans le chapitre précédent, la cohésion des grains est maintenue durant le cyclage. Dans chacune des étapes qui ont été observées, et pour des échelles différentes, la taille de ceux-ci est conservée. De plus, il est possible de vérifier sur ces images l'amorphisation des grains, qui était le principal résultat des analyses de diffractions des rayons X. Également, comme il a été vu dans le chapitre 3, une grande homogénéité des éléments à l'intérieur même des grains est constatée. C'est à dire que, quelle que soit l'échelle, tous les éléments sont comptabilisés dans une proportion proche de la stœchiométrie d' AV_4S_8 et avec une quantité de sodium

correspondant approximativement à la valeur de sodium pour laquelle l'électrode avait été stoppée. A titre de démonstration de cet aspect, le tableau 2 permet d'observer les valeurs moyennes obtenues en EDX sur des grains en cyclage.

	$\frac{\%Na}{\%V}$	$\frac{\%Ga}{\%V}$	$\frac{\%V}{\%V}$	$\frac{\%S}{\%V}$
Initial		0,28±0,11	1,0±0,4	2,1±0,8
Cours de décharge x=6	0,9±0,5	0,35±0,15	1,0±0,4	2,1±0,6
Fin de décharge x=16	2,5±0,2	0,32±0,07	1,0±0,2	2,0±0,3
Fin de charge x=6	1,0±0,4	0,33±0,05	1,0±0,1	2,3±0,2

Tableau 2 : Rapports des pourcentages atomiques des différents éléments obtenus par EDX d'électrodes en cours de cyclages normalisées au vanadium ($Na_xGa_{0,25}VS_2$).

Il faut noter que les valeurs correspondant au gallium sont souvent hautes par rapport aux valeurs obtenues pour les éléments soufre et vanadium y compris lors de l'analyse de GaV_4S_8 . Cet aspect peut s'expliquer par le fait que les pourcentages obtenus sur les valeurs correspondant au gallium sont obtenues à plus haute énergie et que, par conséquent, lors de l'analyse d'échantillons un peu épais, les électrons provenant de cet élément sortant à plus haute énergie, ils sont moins absorbés que ceux provenant du soufre, du vanadium ou du sodium. Cela ne peut expliquer complètement le fait que le pourcentage en sodium, bien que la raie correspondante soit à basse énergie, soit si faible en fin de décharge. Par conséquent, il est possible de conclure qu'une partie des 16 atomes de sodium n'ait pas réagi directement avec le matériau mais en surface de celui-ci pour former une SEI par exemple.

Afin de mieux connaître l'influence du vanadium, du gallium et du germanium dans les composés, deux techniques de spectroscopie ont été utilisées. Ces deux techniques sont la perte d'énergie des électrons à l'aide du microscope électronique en transmission et l'absorption des rayons X à l'aide du synchrotron Soleil. Dans la suite de ce document, chaque technique sera développée de façon succincte avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus et de réaliser une analyse de ceux-ci.

III) La spectroscopie de perte d'énergie des électrons afin d'évaluer le degré d'oxydation du vanadium durant le cyclage

1) La spectroscopie par perte d'énergie des électrons : présentation de la technique

La spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS) est l'analyse d'un spectre d'un faisceau d'électron initialement monochromatique après passage à travers un échantillon. Durant l'interaction d'électrons avec un matériau, divers rayonnements sont générés (rayons X, électrons Auger, électrons secondaires...). Dans le microscope électronique en transmission, une partie des électrons sont transmis ou diffusés élastiquement et permettent d'obtenir des images. Une autre partie est diffusée de façon inélastique. La perte d'énergie des électrons transmis après interaction avec des électrons de cœur ou de valence du matériau est caractéristique et permet de donner de nombreuses informations.

Les résultats obtenus pour des pertes de seuil à haute énergie en EELS sont similaires à ceux obtenus par l'absorption des rayons X (XAS). Ces deux analyses sont donc complémentaires. L'EELS est plus adaptée à basse énergie et le XAS est utilisé principalement à haute énergie.

Sur la Figure 96 est représenté un spectre large typique. L'énergie perdue est représentée en abscisse et l'axe des ordonnées correspond à l'intensité. La gamme d'énergie obtenue dans un spectre EELS peut être divisée en deux zones en fonction de la plage d'énergie étudiée. Les pertes faibles correspondent aux énergies inférieures à 50 eV. Au dessus de 50 eV, se trouve la gamme d'énergie des pertes de cœur.

Dans la zone des pertes faibles (<50 eV), il faut noter la présence d'un grand pic à 0 eV correspondant aux nombreux électrons n'ayant pas interagi avec le matériau (ou de façon élastique). Au delà de ce pic, les pertes correspondent aux excitations des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Les phénomènes observables sur les spectres des pertes faibles sont les plasmons de volume, les plasmons de surface, les transitions intra-interbandes et les pertes multiples.

Dans la zone des pertes de cœur, les pics apparaissant correspondent aux excitations des électrons de cœur vers la bande de conduction. Les seuils de cette zone ont des formes

caractéristiques et non symétriques car après la valeur d'intensité du pic principal, l'intensité diminue doucement. L'énergie des électrons étant quantifiée, la composition chimique de l'échantillon peut être déduite des différents seuils apparaissant dans cette gamme d'énergie. Chaque pic se voit attribuer une lettre (K,L,M,...) correspondant au niveau électronique de l'électron qui a été ionisé par l'électron ayant perdu l'énergie correspondante. Au delà de la nature des atomes présents dans le matériau, dont la liste peut, par conséquent, être établie facilement, il est possible d'obtenir des informations plus nombreuses et plus précises. La quantification des différents éléments est possible en considérant les aires sous chaque seuil et l'anisotropie des liaisons chimiques ou le degré d'oxydation de l'atome excité peuvent être déduits (entre autres exemples).

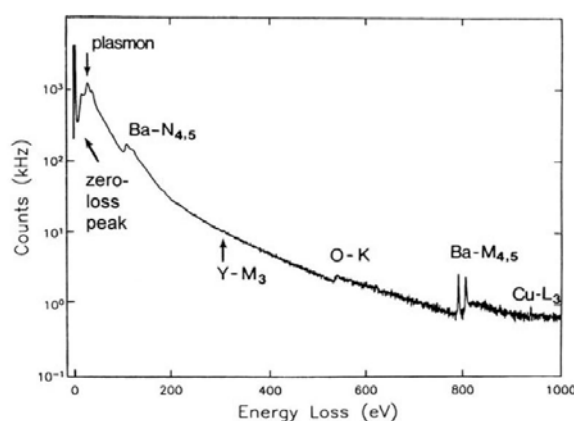


Figure 96 : Spectre de perte d'énergie des électrons de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ avec l'énergie des électrons sur une échelle logarithmique. Ce spectre, pris uniquement à titre d'exemple, permet d'identifier les différentes zones d'énergie d'un spectre obtenu par EELS, à savoir le 0-loss et le plasmon dans la zone des pertes faibles (< 50 eV) et les seuils ainsi que la forme de ceux-ci pour la zone des pertes de cœur (> 50 eV)^[31].

Les principaux intérêts de cette analyse sont la sensibilité en volume, et, surtout, la résolution spatiale, de l'ordre du nanomètre dans notre cas, via l'utilisation du microscope.

2) Le rapport L3/L2 du vanadium : objectif dans le cas du matériau AV_4S_8

L'évolution du degré d'oxydation du vanadium est un indice qui pourrait permettre de déterminer le mécanisme de réaction du composé avec le sodium. Ce degré d'oxydation est de 3 dans le composé GeV_4S_8 et à une valeur moyenne de 3,25 dans le composé GaV_4S_8 . Afin

d'expliquer une grande réactivité du matériau avec le sodium, tout porte à croire que le degré d'oxydation diminue fortement lors de la réaction du sodium avec le composé pour atteindre une valeur proche de zéro. Il faut noter qu'il n'a jamais été rapporté un degré d'oxydation du vanadium aussi bas atteint électrochimiquement ^[4, 5]. Cependant, si les oxydes de vanadium sont bien connus, très peu de sulfures de vanadium ont été testés.

Un moyen d'observer le degré d'oxydation du vanadium est d'étudier les raies L2 et L3 du vanadium à l'aide de la spectroscopie par perte d'énergie des électrons. La raie L du vanadium correspond à une excitation des électrons qui font passer l'atome de l'état $2p^63d^n$ à l'état $2p^53d^{n+1}$. Les deux raies majeures L3 et L2 du vanadium sont dues à une séparation spin-orbite des trous de cœur 2p séparés par environ 6,5 eV^[6]. Nous avons choisi ici de comparer le rapport des aires appartenant aux raies L3 et L2 du vanadium pour un échantillon GaV_4S_8 , durant le cyclage. En effet, comme il a déjà été étudié à de nombreuses reprises dans la littérature, le ratio d'intensité des raies d'un métal de transition peut être lié à son degré d'oxydation^[7-9]. Dans le cas du vanadium, une publication de 1984 montre que l'on a une diminution de l'intensité du rapport L3/L2 lors de l'augmentation du nombre d'oxydation du vanadium soit lors de l'augmentation de la valence^[10]. Une partie des résultats de cette publication sont présentés sur la Figure 97.

Oxide	d^n	Ratio	Oxide	d^n	Ratio
V_2O_5	0	1.0	MnO	5	4.8
V_2O_3	2	1.2	Mn_3O_4	4.3	2.9
CrO_2	2	1.4	Mn_2O_3	4	2.5
Cr_2O_3	3	1.6	MnO_2	3	2.3
			KMnO_4	0	1.7

Figure 97 : Ratios d'intensités L3/L2 d'oxydes de métaux de transition^[10].

3) Le rapport L3/L2 du vanadium : technique utilisée, acquisition et traitement des spectres

Afin d'obtenir le rapport L3/L2 du vanadium, il faut tout d'abord préparer l'échantillon et l'introduire dans le microscope sans qu'il y ait de contact avec l'air. Cela est effectué comme il a été expliqué dans la partie II-2). Ici, les paramètres et la méthode d'acquisition vont être détaillés. A la suite de cela, le traitement sera expliqué.

a) Instrumentation et acquisition des spectres

Afin de choisir les zones à analyser, une observation de la forme des grains et des analyses EDX sont effectuées.

L'acquisition EELS est effectuée sur des zones fines de grains de matériau à un grossissement de 97000. La zone analysée par le faisceau pour chaque spectre est donc une zone circulaire dont le diamètre est approximativement de 50 nm. La dispersion en énergie du spectromètre est fixée à 0,1 eV par pixel. Pour chaque zone étudiée, un spectre des pertes faibles (offset 0 eV) et un spectre des pertes de cœur centré sur la raie L du vanadium (offset 470 eV) sont réalisés ainsi que les images des fonds noirs associés prises dans les mêmes conditions. Les informations utiles à nos analyses proviennent du spectre des pertes de cœur. Les données obtenues à l'aide du spectre des pertes faibles des électrons serviront à la déconvolution du spectre des pertes de cœur. Le spectromètre utilisé est un Gatan PEELS 666 modifié composé d'un prisme magnétique, de quatre lentilles quadripolaires, d'un cristal de YAG (Yttrium Aluminium Garnet : $Y_3Al_5O_{12}$) et d'une caméra CCD. Il est situé sous la colonne du microscope. Il est modifié car les photodiodes du dispositif situées après le YAG ont été remplacées par des lentilles optiques et une caméra CCD. Couplé au microscope, il enregistre des images qui permettent d'aboutir aux spectres EELS après traitement. L'acquisition est effectuée à l'aide du logiciel Gatan Digital Micrograph[®]. Un schéma du spectromètre est représenté sur la Figure 98.

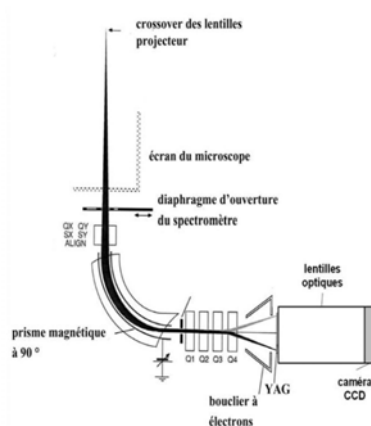


Figure 98 : Schéma du spectromètre GATAN PEELS 666 modifié^[11].

Le fonctionnement du spectromètre est basé sur le fait que les électrons arrivent dans le prisme magnétique avec des énergies différentes et que, par conséquent, ils sont déviés selon

des angles différents. En effet, quand ils arrivent dans le champ du prisme magnétique, les électrons subissent une trajectoire circulaire dont le rayon de courbure R est donné par l'équation suivante :

$$R = \frac{\gamma m_0}{e B} v$$

B représentant le champs magnétique, e et m_0 , la charge et la masse de l'électron, v , la vitesse de l'électron et γ étant le terme de correction relativiste.

Les électrons ayant perdu beaucoup d'énergie en traversant l'échantillon ont une vitesse moins importante et sont donc déviés selon un rayon de courbure plus petit. Ils quitteront donc le spectromètre avec un angle légèrement supérieur. Cela permet ainsi d'étaler les électrons sur une dimension géométrique en fonction de leur énergie incidente, soit d'obtenir un spectre EELS. Le prisme a également pour fonction la focalisation des électrons incidents. A la suite de cela, les électrons passent à travers les lentilles quadripolaires qui permettent une augmentation de la dispersion. Le YAG transforme ensuite les électrons en photons détectés par la caméra CCD. Un script, rédigé par M. Tencé permet la gestion des paramètres d'acquisition^[12].

Dans le cas des analyses que je présente ici, les paramètres utilisés pour l'acquisition des spectres sont un temps d'acquisition de cinq fois une seconde, un offset de 470 eV et un rafraîchissement de la caméra de 100 Hz pour les pertes de cœur et un temps d'acquisition de cinq fois 0.01 seconde, un offset de 0 eV et un rafraîchissement de la caméra de 2 MHz pour les pertes faibles. Dans les deux cas, la dispersion en énergie est de 0,1 eV par pixel.

b) Traitement des spectres

Le traitement des spectres obtenus est effectué à l'aide du logiciel précédemment cité et du logiciel PEELS élaboré au Cavendish laboratory à Cambridge par C. Walsh^[13]. Plusieurs étapes sont nécessaires.

Dans un premier temps, il s'agit de supprimer le signal rémanent du capteur CCD. Pour cela, à l'image du spectre brute est soustraite une image du fond noir. L'image du fond noir est acquise immédiatement après chaque image de spectre brut, dans les mêmes conditions d'acquisition et en fermant un obturateur.

Dans un second temps, il s'agit de diviser l'image obtenue par le gain. L'image du gain est acquise avant chaque session de manipulation. Il s'agit d'illuminer de façon uniforme la totalité de la caméra CCD pendant une dizaine de minutes puis d'enregistrer une image. Cette image permet d'obtenir les différences d'intensités ressenties par chaque pixel de la caméra après passage du faisceau par le YAG, c'est à dire après conversion des électrons en photons. Diviser l'image du spectre par l'image de ce gain normalisé à 1 permet de s'affranchir des irrégularités d'intensité liées aux différences entre les pixels du capteur.

Ensuite, il s'agit de calibrer le spectre obtenu, corrigé par le fond noir et le gain en entrant le nombre d'eV par pixel et l'offset.

La théorie concernant les étapes suivantes de traitement du spectre, principalement par déconvolution, ne sera pas développée ici. Afin d'en savoir plus, le lecteur est encouragé à consulter l'ouvrage d'Egerton^[3].

A l'aide du logiciel PEELS, il est ensuite nécessaire de réaliser un traitement de déconvolution par le pic sans perte. Cette opération a pour but de s'affranchir de la fonction de résolution de l'appareil. Pour cela, une image du spectre sans perte a été acquise au début de chaque session de microscopie c'est à dire un spectre du faisceau ne passant pas à travers l'échantillon. Cependant, l'effet de cette déconvolution est une augmentation importante du bruit sur le spectre. Une fonction de reconvolution (gaussienne avec même largeur à mi-hauteur que le Zéro-loss) est donc également utilisée. Cet ensemble d'opérations sur le spectre a pour nom la méthode de Fourier-ratio.

Ensuite, le fond continu du spectre des pertes de cœur est ôté à l'aide d'une fonction puissance modélisée dans le logiciel Digital Micrograph. Le but de cette étape est l'élimination du signal résiduel provenant de seuils de pertes de cœur, de plasmons ou de diffusions multiples ayant eu lieu avant le seuil étudié.

Les diffusions multiples peuvent drastiquement altérer la forme observée d'un seuil d'ionisation et doivent donc être ôtées avant le seuil. Ces diffusions multiples impliquent des électrons ayant subi une ou plusieurs collision dans la zone des pertes faibles en plus d'avoir causé l'ionisation d'un électron de cœur. La probabilité que plusieurs collisions aient eu lieu ne peut être négligée dans la spectroscopie en transmission (épaisseur de l'échantillon comparable au libre parcours moyen). Cette étape, réalisée à l'aide du logiciel PEELS consiste donc à déconvoluer le spectre des pertes de cœur à l'aide du spectre des pertes faibles à l'aide d'une méthode de type Fourier-ratio.

Il est ensuite nécessaire d'ôter la section efficace de la raie L du vanadium. Celle-ci est modélisée sur le logiciel PEELS en reprenant les valeurs exactes trouvées pour le seuil et les raies L3 et L2 et en se servant de différents paramètres qui ont été utilisés lors de la session au microscope tels que l'angle d'incidence ou l'angle de collection. La section efficace obtenue doit être normalisée par rapport au spectre après les raies. Afin de garder un caractère reproductible et parce que l'intensité du spectre post-seuil n'a pas toujours une allure aussi verticale que la section efficace pour la même énergie, il a été arbitrairement choisi pour la normalisation de faire en sorte que le spectre et la section efficace aient la même valeur d'intensité pour une énergie de 550 eV.

Sur la Figure 99, un spectre est représenté à différentes étapes du processus. Une fois toutes ces étapes réalisées, les spectres peuvent être comparés, analysés et des calculs peuvent être effectués à partir des valeurs qui en sont extraites.

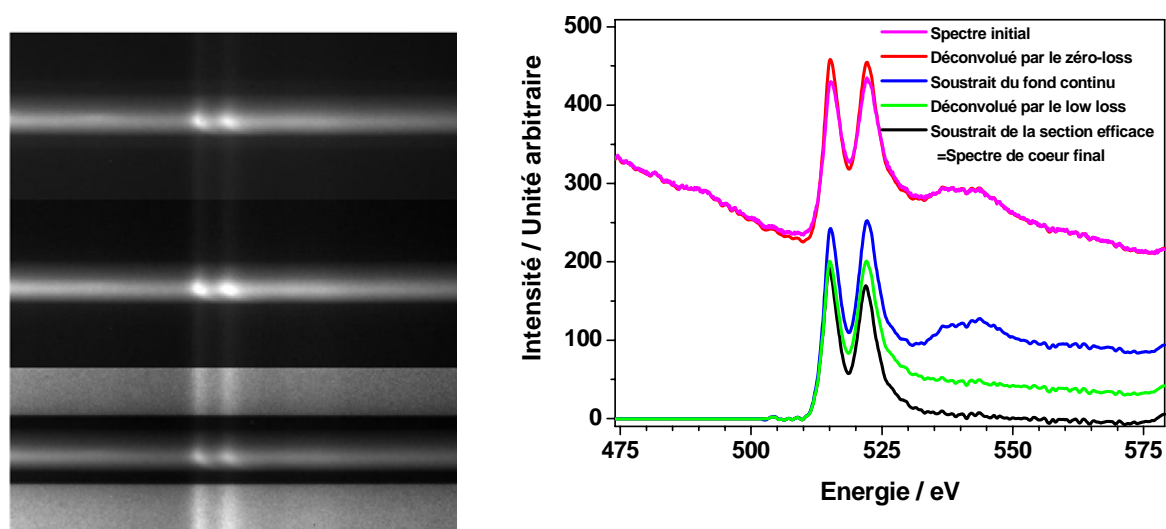


Figure 99 : Les différentes étapes du traitement du spectre des pertes de cœur avec pour exemple GaV_4S_8 au seuil L du vanadium. A gauche, de haut en bas, l'image du spectre brut, corrigé du fond noir, et corrigé du gain. A droite, le même spectre calibré et inséré dans un graphe suivi des spectres après déconvolution par le pic sans perte, soustraction du fond continu, déconvolution des pertes faibles et soustraction de la section efficace.

c) Extraction du rapport d'aire L3/L2

Afin d'évaluer les aires du pic L3 et du pic L2 du vanadium, deux solutions ont été envisagées. La première consiste à réaliser un fit des deux pics (avec une lorentzienne, une

gaussienne ou une Voigt) et à calculer l'aire sous les fits. La deuxième solution consiste à intégrer directement l'aire de chaque pic. Après un grand nombre de tests, il s'avère que la technique présentant la meilleure reproductibilité est celle de l'intégration directe sous chaque pic.

Une fois la courbe obtenue, il s'agit donc de poser les limites correspondant à chaque pic (L1 et L2). Ce choix est en partie arbitraire. Il est représenté en Figure 100 et décrit ci-dessous :

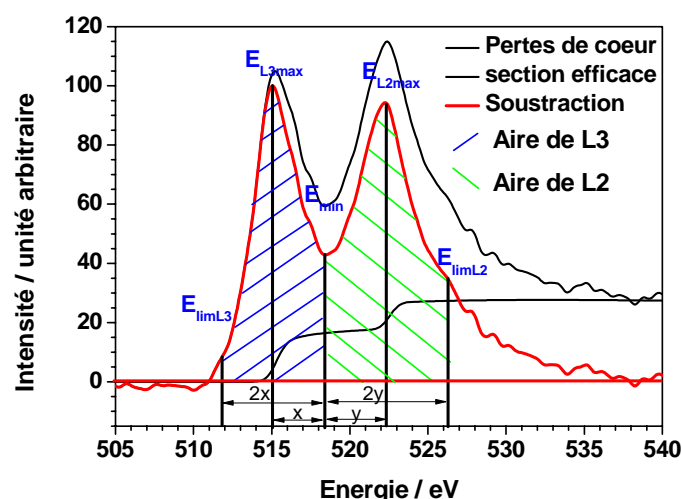


Figure 100 : Démonstration du choix des limites pour un spectre traité de poudres de GaV_4S_8

Quelque soit le spectre, la limite d'aire entre les spectres correspond à la droite d'abscisse E_{min} passant par le minimum d'intensité entre les deux pics. L'autre limite de chaque aire est la droite d'abscisse $E_{limL2,limL3}$ ayant pour abscisse la valeur obtenue en doublant la distance entre E_{min} et la droite passant par le maximum du pic $E_{maxL2,maxL3}$. Un des principaux inconvénients de cette méthode réside dans le fait qu'à cause des limites (avant, après et entre les deux pics), l'aire étudiée ne correspond pas exactement à la contribution de chaque pic.

Pour chaque échantillon dont les données expérimentales ont été obtenues au laboratoire, une douzaine de spectres ont été réalisés sur différents grains et l'intervalle de confiance à 95 % est représenté.

Un test statistique appelé test de Grubbs a également été appliqué sur les différentes séries de valeur de ratio L3/L2 qui ont été obtenues[14]. Ce test permet d'identifier des valeurs aberrantes dans une série de données reproductibles par des calculs effectués autour de la moyenne, de l'écart-type et des valeurs douteuses obtenues (en fonction également du

nombre de valeurs pour chaque série). Un critère est calculé puis comparé avec des valeurs théoriques tabulées (dépendantes de la taille de l'échantillon) provenant de l'échantillonnage aléatoire. Cette comparaison permet de valider ou de rejeter la valeur aberrante. Dans le cas d'un rejet, il s'agit de réitérer le calcul du critère avec le nouvel extremum. Sur toutes les séries, 3 valeurs au total ont été rejetées par ce test en utilisant les critères disponibles les plus exigeants (5 % significience level de la table 1 de la publication de Grubbs[14]).

d) Le rapport L3/L2 du vanadium : analyse des résultats

Avant tout et afin de pouvoir comparer les résultats obtenus sur le matériau en cyclage, des références doivent être utilisées. Pour cela, plusieurs solutions sont possibles. Le passage d'échantillons dans les mêmes conditions et la récupération de spectres de la littérature ont été utilisés. Dans la partie suivante, un modèle est également utilisé afin de comparer les résultats.

Dans un premier temps, il s'agit d'observer un échantillon de vanadium pur. Du vanadium a donc été introduit dans le microscope et les ratios ont été calculés sur les spectres obtenus. La valeur moyenne trouvée est de $1,15 \pm 0,05$.

Egalement, plusieurs spectres du vanadium ont été extraits de la littérature. Le traitement qui a été présenté ci-dessus a été réalisé et les ratios L3/L2 ont été calculés. Les résultats sont en bonne correspondance avec ceux qui ont été obtenus expérimentalement. La valeur du ratio d'aire trouvée est 1,11. Il faut prendre en compte le fait que lors de ces traitements, certaines informations étaient parfois manquantes dans le descriptif expérimental de la publication. Certaines valeurs ont dû être évaluées dans le traitement des données et notamment lors de la simulation de la section efficace. Ce constat, et le fait que ces données ont été obtenues sur des microscopes différents de celui qui a été utilisé pour les analyses qui ont été effectuées sur le matériau en cours de cyclage en font une référence moins appropriée. Comme pour le cas des valeurs qui ont été obtenues dans le cas d'oxydes de vanadium, ces valeurs sont considérées comme indicatives.

Enfin, un échantillon de GeV_4S_8 et un échantillon de GaV_4S_8 ont été analysés. Les résultats sont intéressants puisque, entre les deux poudres, la seule différence se situe dans le degré d'oxydation du vanadium qui a une valeur moyenne de 3,25 pour GaV_4S_8 et qui est de 3 pour GeV_4S_8 . Or, comme il est possible de l'observer sur la Figure 101, le ratio L3/L2 est

légèrement supérieur dans le cas de GeV_4S_8 ce qui confirme de nouveau qu'à une augmentation de ce ratio correspond une diminution du degré d'oxydation du vanadium. Les points obtenus pour les deux matériaux sont proches et l'intervalle de confiance à 95% qui est également représenté est large. La valeur moyenne obtenue est de 0.947 pour GaV_4S_8 et de 1,024 pour le GeV_4S_8 .

Sur la Figure 101, sont présentées les valeurs $L3/L2$ obtenues pour les différents échantillons de référence en fonction du degré d'oxydation du vanadium dans le matériau.

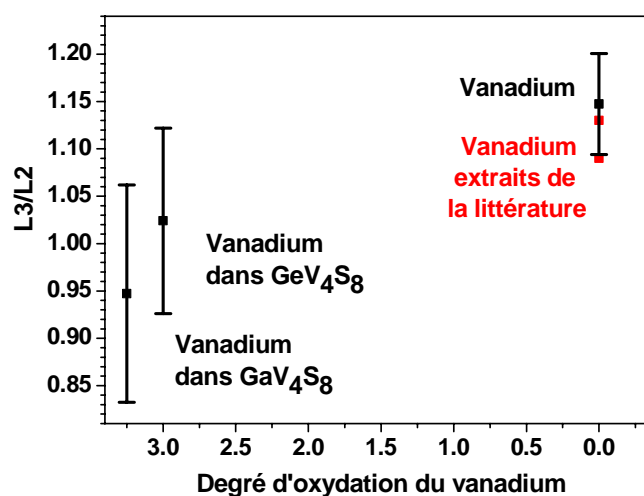


Figure 101 : Comparaison des nuages de points correspondant aux ratios $L3/L2$ de GeV_4S_8 et GaV_4S_8 obtenus sur plusieurs grains.

Il est observé une augmentation du ratio $L3/L2$ du seuil L du vanadium lors de la diminution du degré d'oxydation de l'élément pour les valeurs obtenues au microscope électronique en transmission du laboratoire. Il est donc bien retrouvé la tendance qui a été dégagée dans différentes publications traitant de l'évolution de ce ratio en fonction du degré d'oxydation. Cette augmentation est faible par rapport aux incertitudes à 95% liées aux valeurs mais elle est tout de même significative. Elle est plus importante à haut degré d'oxydation.

Il faut noter que la comparaison avec les données obtenues à partir d'oxydes de vanadium est délicate puisque, bien que les valeurs augmentent également lors de la diminution du degré d'oxydation, elles présentent pour un degré d'oxydation de 3, une valeur plus importante que la moyenne de celles qui ont été obtenues au laboratoire pour le vanadium métal. Ces différences, par rapport aux sulfures, peuvent également s'expliquer par

le fait que le seuil K de l'oxygène est très proche du seuil L du vanadium et que celui-ci peut influencer sur le choix des paramètres de traitement. Il est également possible qu'une partie du seuil de l'oxygène joue un rôle dans le calcul de l'aire situé sous le pic L2 du vanadium.

Le suivi du ratio L3/L2 est plus complexe qu'une simple évolution du degré d'oxydation et l'environnement chimique de l'élément étudié présente également une importance. Ainsi, des différences de valeurs sont attendues en fonction de l'utilisation d'oxydes, de sulfures ou de vanadium métal. Pour comparaison, il est donc plus judicieux de s'intéresser à des matériaux ayant un environnement proche, dans le cas étudié ici, donc, des sulfures.

A la suite de cela, le spectre de différents échantillons qui avaient été stoppés en cours de décharge ou en cours de charge ont été analysés au microscope. La Figure 102 représente les ratios des aires L3/L2 obtenues par intégration sous la courbe en fonction du nombre de sodium ayant réagi. En bleu, la courbe galvanostatique du matériau permet de situer chaque point L3/L2.

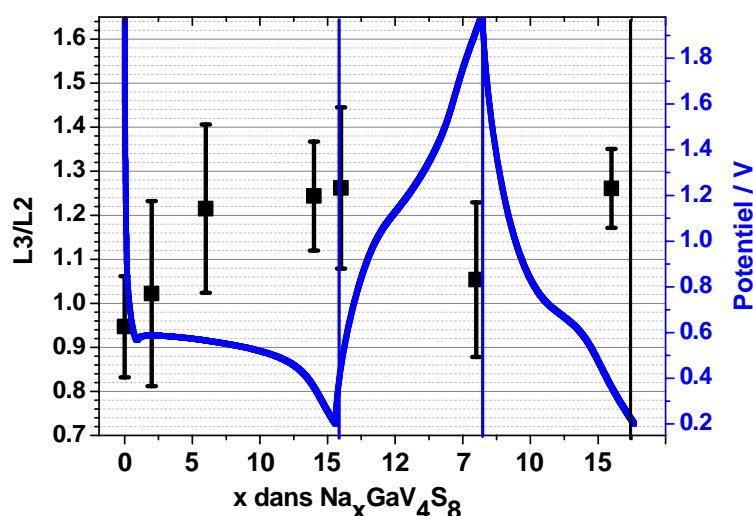


Figure 102 : Ratio des aires des raies L3 et L2 du seuil L du vanadium obtenues par EELS sur des grains de GaV_4S_8 extraits d'une électrode ayant été arrêtée à différents stades de cyclage en fonction du nombre d'atomes de sodium ayant réagi. L'intervalle de confiance à 95% est également représenté. En bleu, la courbe électrochimique du potentiel en fonction du nombre de sodium ayant réagi.

Durant la décharge, une augmentation de la valeur du ratio est observée. Le ratio augmente durant la première partie de la décharge principalement. En effet, la valeur du ratio passe de $0,95 \pm 0,11$ pour la poudre à $1,02 \pm 0,21$ lorsque 2 sodium ont réagi puis à $1,21 \pm 0,19$

lorsque 6 atomes de sodium ont réagi. Le ratio semble ensuite se stabiliser en milieu de décharge. En fin de première décharge, la valeur du ratio est de $1,24 \pm 0,12$ pour un potentiel de 0,3 V et de $1,26 \pm 0,18$ pour un potentiel de 0,05 V. En fin de charge suivante, une diminution du rapport est observée. Cela le conduit à une valeur en fin de charge de $1,05 \pm 0,17$. Enfin, durant la seconde décharge, la valeur du ratio augmente de nouveau puisqu'il est obtenu une valeur de $1,26 \pm 0,09$ à la fin de la seconde décharge.

e) Conclusion

Par rapport au mécanisme de réaction du matériau avec le sodium, cette analyse indique une diminution du degré d'oxydation du vanadium durant la première décharge en partant de la valeur de la poudre (degré d'oxydation de 3,25, ratio L3/L2 de 0,95). Cette diminution du degré d'oxydation intervient principalement durant la première partie de la première décharge correspondant au plateau puisque dès que 6 atomes de sodium ont réagi avec le matériau, la valeur du ratio atteint une valeur qui n'évoluera presque plus jusqu'à la fin de la première décharge. Notons que cette valeur se trouve déjà au delà de la valeur obtenue pour le vanadium métal et que par conséquent, la comparaison des valeurs obtenues sur le seuil du même élément de transition ayant des environnements totalement différents pose question. En effet, si les valeurs obtenues indiquent un changement d'environnement et une diminution du degré d'oxydation du vanadium, il est impossible que la valeur de celui-ci passe sous 0.

Il faut également prendre en compte, comme il a été vu en diffraction des rayons X, que le mécanisme du matériau était probablement de type cœur-coquille et que, l'analyse EELS nécessitant de faibles épaisseurs de matériau, les données accumulées l'ont été en bord de grain. Par conséquent, il est normal d'observer une diminution de la valeur du degré d'oxydation en début de décharge puis une stagnation de la valeur durant la deuxième moitié de la décharge. Dans le cadre d'un mécanisme impliquant une réaction progressive en partant du bord des grains, l'analyse EELS est souvent limitée comme il a déjà été vu, lors de la thèse de J. Danet, avec l'exemple de la lithiation du silicium^[15].

Durant la charge suivante, une diminution de la valeur du ratio est observée. Cette valeur de ratio ne diminue pas jusqu'à une valeur équivalente à la valeur initiale. Cette diminution est tout de même conséquente et est synonyme d'une augmentation du degré

d'oxydation de vanadium en grande partie réversible. Le vanadium est donc un centre redox lors de la réaction de ce composé en batterie sodium-ion.

Durant la seconde décharge, la valeur du ratio est en parfaite adéquation avec la valeur correspondant à la fin de la première décharge traduisant un retour à un degré d'oxydation et à un environnement chimique similaire.

IV) Spectroscopie d'absorption X du vanadium et du germanium

1) La spectroscopie d'absorption des rayons X : présentation de la technique

a) Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique utilisée pour déterminer la structure géométrique et électronique locale d'un matériau. Les données recueillies correspondent à l'excitation d'électrons de niveaux de cœur d'un atome donné par absorption d'un photon d'énergie $h\nu$. Selon l'énergie du photon, le photoélectron est excité vers des niveaux électroniques vides différents et impliqués dans divers processus physiques conduisant à des formes différentes de spectre. Lors d'une expérience d'absorption des rayons X, il s'agit donc de faire varier l'énergie d'un faisceau de rayons X incidents entrant en interaction avec un échantillon et d'enregistrer l'évolution de la section efficace d'absorption en fonction de l'énergie : $\mu(E)$. Lorsque l'énergie du faisceau incident est suffisante pour ioniser un des éléments chimiques constituant l'échantillon, en arrachant l'un des électrons de cœur (couches K, L...), une variation brutale est observée sur la courbe $\mu(E)$ caractérisant le seuil d'absorption, aussi nommé « raie blanche »^[16].

Ces expériences nécessitent une source de lumière particulière qui doit d'une part être suffisamment intense et d'autre part avoir une énergie pouvant varier de façon continue, afin de balayer une zone de plusieurs centaines d'eV autour du seuil d'absorption. Seules les sources de rayonnement synchrotron répondent à ces exigences^[17]. En effet le flux de photons par unité de surface dans ces sources est de plusieurs ordres de grandeur supérieur aux autres

sources utilisées (tubes à rayons X par exemple)^[18]. Les aimants de courbures permettent l'obtention d'un rayonnement continu et la gamme spectrale s'étend de 1 meV à 100 keV environ. Un monochromateur permet d'ajuster la plage d'énergie afin qu'elle corresponde à celle du seuil d'énergie souhaité.

La Figure 103 représente un spectre d'absorption X du composé GeV_4S_8 au seuil K du Vanadium.

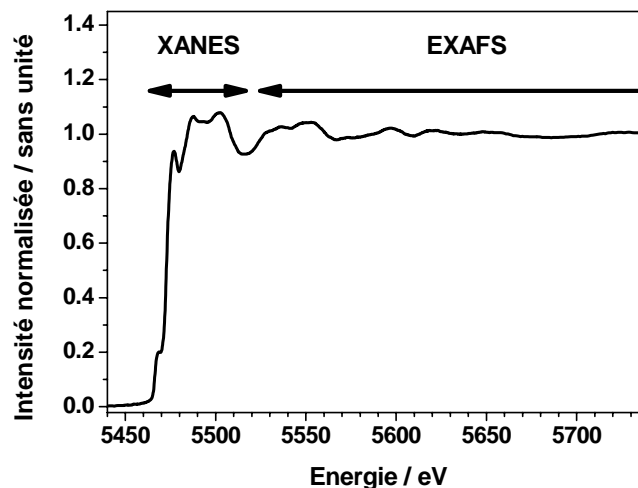


Figure 103 : spectre d'absorption X du composé GeV_4S_8 au seuil K du vanadium. Les gammes d'énergie de la partie XANES et de la partie EXAFS y sont représentées.

b) Le XANES et l'EXAFS

Dans un spectre XAS, deux parties peuvent être distinguées :

La partie XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) est représentée par les structures observables jusqu'à 50 eV après le seuil d'absorption. Cette partie du spectre donne des informations sur la structure électronique et l'environnement structural de l'élément chimique.

La seconde partie, allant de 50 eV à plusieurs centaines d'eV au delà du seuil, est celle correspondant à l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Cette région du spectre présente une succession d'oscillations, résultat de l'interférence entre l'onde du photon-électron arraché et la rétrodiffusion de cette onde sur les atomes voisins de l'atome excité. Cette succession d'oscillations dépend donc de la nature et du nombre d'atomes voisins ainsi que de la distance entre ceux-ci. Une fois traitée, cette partie du spectre donne,

par conséquent, des informations sur l'environnement local (nombre de coordination, désordre des atomes voisins, distance à ces atomes...).

c) Fluorescence X

La fluorescence X correspond à la réémission d'un photon X suite à la désexcitation d'un atome préalablement excité par un bombardement de rayons X à haute énergie^[19]. Après excitation par les rayons X, l'électron est arraché de la couche de cœur créant une lacune. Après cela, la lacune est comblée par un électron provenant d'une couche supérieure. Ce phénomène s'accompagne de l'émission d'un photon X ou d'un électron Auger. Dans le cas d'éléments à haut Z, le procédé radiatif est majoritaire (émission d'un photon X). Ces rayons X sont recueillis par un photo-détecteur et l'intensité détectée est tracée en fonction de l'énergie des photons incidents. La figure obtenue est comparable aux spectres d'absorption des rayons X puisque c'est le même quantum d'énergie qui est observé dans un cas comme dans l'autre.

Le matériau GeV_4S_8 a été observé à l'aide du XAS à différents stades du cyclage au seuil K du vanadium et du germanium. Après une présentation rapide du matériel et du mode de traitement des spectres, nous nous intéressons dans les prochaines sous-parties au XANES. A la suite de cela, nous nous intéressons aux analyses des parties EXAFS des spectres.

d) Préparation des échantillons, matériel et traitement des spectres

Les échantillons ont été préparés de la même façon que dans le cas des expériences RMN et MET (avec rinçage au PC et au DMC) puis la poudre est séparée de l'électrode et déposée entre deux feuilles de kapton qui sont collées l'une à l'autre. Cet emballage en kapton est ensuite introduit dans un bag scellé. Ce bag est ensuite sorti de la boîte à gants et installé, tel quel, sur la ligne de lumière.

Les expériences XAS ont été réalisées au synchrotron SOLEIL à Gif sur Yvette. La ligne de lumière qui a été utilisée est la ligne Samba. Les spectres au seuil du vanadium ont été obtenus en transmission en utilisant un monochromateur Si(111) (Quickexafs). Les spectres au seuil K du germanium ont été obtenus en fluorescence (sauf pour le spectre du germanium métal qui a été obtenu en transmission) en utilisant un monochromateur Si (220)

(DCM). Dans cette partie, les étapes de traitement des spectres XANES et EXAFS sont présentées de façon succincte dans le cas des spectres du vanadium.

Dans un premier temps, à l'aide du logiciel Athéna, le spectre obtenu sur le vanadium métal a été calibré afin que la valeur de E^0 corresponde à la valeur théorique du seuil du vanadium métal (5472 eV).

A la suite de cela, les références des autres seuils correspondant également à du vanadium métal sont alignées sur la référence qui a été calibrée. Cela a pour effet de décaler également les spectres associés.

Après avoir choisi des limites correspondant au pré-seuil et au post-seuil identiques pour tous les spectres, ceux-ci sont normalisés.

Il s'agit ensuite de « déglitcher » les courbes, c'est à dire d'ôter les artefacts parfois présents, liés au dispositif expérimental, et pouvant entraîner une détérioration des résultats lors des étapes successives de traitement.

Les seuils correspondant à la partie XANES peuvent alors être comparés.

Les différents spectres observés ont tous été obtenus avec le même appareillage et, ayant suivi les mêmes traitements, sont comparables en EXAFS. Il s'agit du vanadium métal, de GeV_4S_8 , de GeV_4S_8 après décharge dans une batterie sodium-ion, de GeV_4S_8 après une décharge puis une charge dans une batterie sodium-ion.

L'analyse du spectre EXAFS se déroule en plusieurs parties. Il faut tout d'abord extraire le signal. Cela correspond à appliquer toutes les étapes précédemment vues pour le traitement XANES. Afin de pouvoir comparer par la suite les spectres, il est nécessaire, pour ces étapes d'utiliser les mêmes paramètres. Ensuite, l'échelle en énergie est modifiée afin d'obtenir une échelle en nombre d'onde (k en \AA^{-1}). La fenêtre des k a été choisie avec les limites suivantes : 3,45 à 11,35 \AA^{-1} . La puissance de k pour amplifier le signal à forte valeur de k a été choisie égale à 3. Une transformation de Fourier permet enfin de passer dans l'espace des R (\AA). Une fonction de distribution radiale autour de l'atome absorbeur est alors obtenue. L'ensemble des étapes d'analyse du spectre, qui ont été présentées ci-dessus, est effectué à l'aide du logiciel Athena, appartenant à la suite logicielle IFEFFIT^[20]. Les traitements suivants concernant l'EXAFS sont réalisés à l'aide du logiciel Artemis appartenant à la même suite logicielle. E. Stern et D. Sayers ont étudié une formule standard de l'EXAFS qui permet la simulation de spectres EXAFS et ainsi d'obtenir une précision de 0,02 \AA sur les distances interatomiques^[21, 22]. Un avantage de cette technique, par rapport à notre cas d'étude, est le fait que l'EXAFS ne

nécessite pas d'ordre à grande distance pour obtenir une information structurale (elle fonctionne donc sur des matériaux amorphes).

Les structures de GeV_4S_8 et du germanium métal sont connues et le traitement des spectres EXAFS est réalisé à partir des connaissances préalables de ces structures provenant de fichiers cif. Le fichier cif est chargé à l'aide du logiciel Atoms. Puis les chemins correspondant à cette structure sont simulés à l'aide du logiciel FEFF.

L'équation principale permettant de modéliser l'EXAFS, et utilisée par FEFF est la suivante :

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) \exp[-2k^2 \sigma_j^2] \exp[-2R_j / \lambda]}{k R_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)]$$

Où $f(k)$ représente l'amplitude, δ la phase, R la distance entre les atomes, N le nombre de coordination (nombre d'atomes de diffusions) et σ le facteur d'agitation thermique.

Le principe du traitement EXAFS consiste à modéliser un spectre puis à faire varier certains paramètres afin d'observer si les résultats expérimentaux sont en cohérence avec les spectres modélisés. Plusieurs facteurs tels que le « R-facteur » ou le « reduced chi-square » permettent de mesurer l'écart entre le spectre expérimental et le spectre modélisé. Le logiciel fait varier mathématiquement les valeurs introduites afin de minimiser ces écarts. Deux principaux indicateurs permettent de mesurer la correspondance entre la courbe expérimentale et la courbe modélisée. Il s'agit du « reduced chi-square » et du « R-Factor ». Il est communément admis que des valeurs inférieures à 1000 et 0,02 respectivement sont synonymes d'une modélisation correcte.

La cohérence physique des valeurs trouvées pour les différentes variables doit également être vérifiée par l'expérimentateur. Ainsi, le facteur d'agitation thermique ne doit pas dépasser 0,02, le ΔE_0 doit être inférieur à 10 eV, le ΔR doit être inférieur à 0,1 et l'amplitude (S_0^2) doit être comprise entre 0,7 et 1.

Il faut commencer par réaliser des modélisations sur des phases connues. Ainsi, chaque pic du spectre est attribué à un chemin en particulier (ou une combinaison de chemins). Après avoir identifié les contributions des différents atomes de l'environnement de l'atome central, une comparaison avec les spectres obtenus pour des composés proches n'ayant pas de structure cristalline déjà définie et donc pas de fichier cif est effectuée.

Dans le cas de l'observation du vanadium qui a été effectuée, il s'agit des matériaux GeV_4S_8 durant la décharge et GeV_4S_8 durant la charge qui ne présentent pas de structure organisée à longue distance (puisque les diagrammes de diffraction des rayons X ne montrent pas de structure cristalline).

Dans le cas des spectres obtenus au seuil du germanium, donc par fluorescence, les mêmes traitements sont effectués mis à part l'alignement et la calibration qui ne sont pas nécessaires. Par contre, une correction de l'auto-absorption doit également être effectuée. Cette étape est représentée sur la Figure 104.

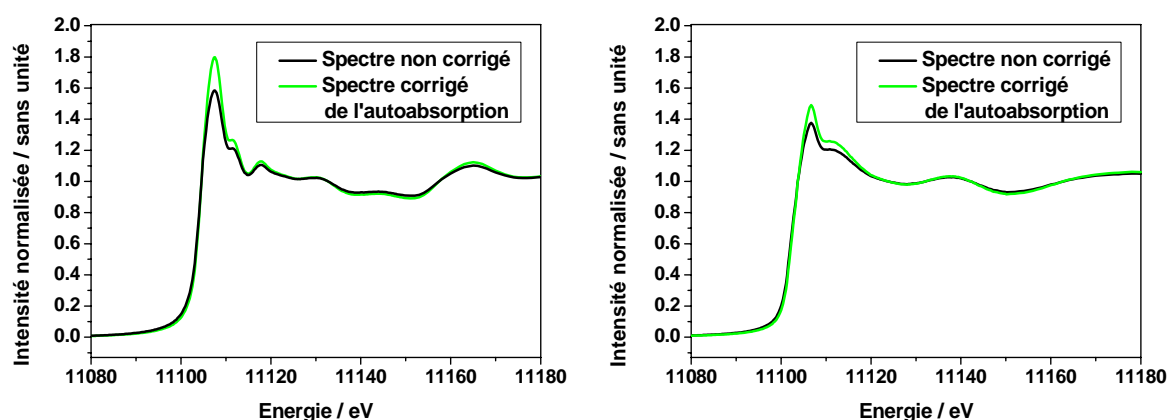


Figure 104 : Spectres en fluorescence de GeV_4S_8 (à gauche) et de GeV_4S_8 en décharge (à droite) avec et sans correction d'absorption

2) Résultats de XANES au seuil K du vanadium et du germanium sur un échantillon de GeV_4S_8 à différents stades électrochimiques

a) Résultats de XANES au seuil K du vanadium

Les courbes au seuil K du vanadium ont été enregistrées en transmission à l'aide du monochromateur « quickexafs ». Les courbes ont été alignées sur le vanadium métal qui a lui-même été calibré par rapport à la valeur théorique du seuil. Les courbes étaient bruitées et de nombreux glitches ont dû être retirés. Elles sont représentées sur la Figure 105.

La courbe correspondant à la référence V métal présente une allure complètement différente des courbes obtenues pour les GeV_4S_8 . Une comparaison avec les spectres correspondant à GeV_4S_8 est donc difficile au niveau de la partie XANES. Notamment, la

position du seuil n'est pas fondamentalement plus haute en énergie pour GeV_4S_8 que pour V métal, alors que cela était attendu suite à un degré d'oxydation plus élevé. Etant donné les changements de structures fins au seuil, la comparaison des positions des seuils communément utilisée ($I=0,5I_{\text{norm}}$) n'est pas adaptée. En prenant la valeur un peu plus bas, on observe l'évolution attendue. Cela illustre la difficulté d'une telle comparaison.

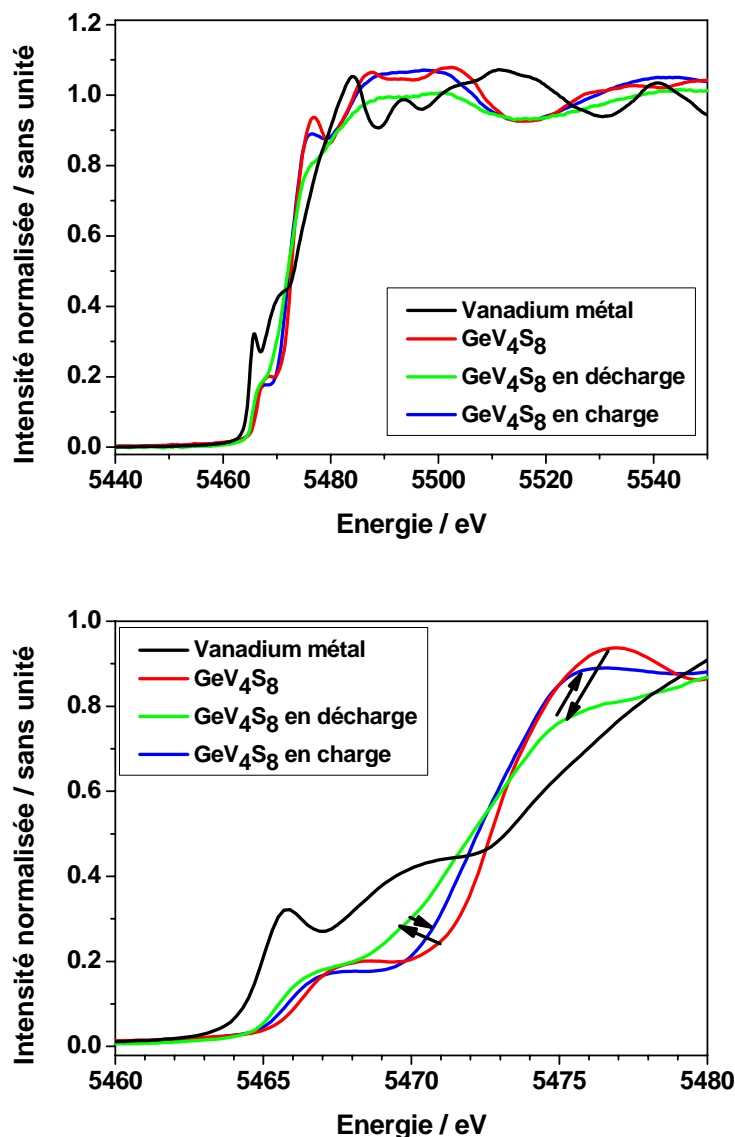


Figure 105 : spectres en transmission normalisés au seuil K du vanadium en fonction de l'état de charge de GeV_4S_8 . En bas, un changement d'échelle permet de mieux observer la position du seuil.

La courbe correspondant à GeV_4S_8 présente un pré-pic à 5468 eV. Le pré-pic correspond à des transitions entre des couches de cœur et des couches de valences non remplies telle que la contribution des 4p du vanadium dans les bandes d du vanadium dans le

cas étudié ici. Ces pré-pics apparaissent dans des cas particuliers de symétrie du site. L'étude de ceux-ci permet d'obtenir des informations sur la configuration électronique ainsi que sur l'environnement proche de l'atome absorbeur^[23]. Dans le cas présent, les pré-pics ont une intensité variant faiblement, cela peut être indicatif d'un changement peu important de symétrie.

La courbe présente également un pic post-seuil à 5477 eV. Ce pic diminue au cours de la décharge puis croît de nouveau durant la charge (sans revenir toutefois à l'état de départ). Le poids spectral est clairement déplacé de 5477 eV à 5470 eV durant la décharge. Cette dernière valeur semble comparable à la bosse à 5470 eV observée sur le seuil du vanadium métal. Un léger décalage du seuil vers les basses énergies (0.5 eV) lors de la décharge semble aussi indiquer une réduction du vanadium. Les spectres ne semblent pas compatibles avec une réduction totale du vanadium en vanadium métal, le déplacement observé étant trop faible a priori^[16].

Pour conclure, les courbes en transmission présentées pour GeV_4S_8 quel que soit l'état de charge ou de décharge présentent de grandes différences avec la courbe obtenue pour V^0 . Cela implique que le vanadium dans notre composé ne forme jamais de cluster de vanadium métal clairement définis. Les courbes de GeV_4S_8 arrêtées en cyclage permettent cependant de déduire que les degrés d'oxydation du vanadium diminuent durant la décharge et augmentent de nouveau durant la charge suivante. Une exploitation quantitative des résultats semble toutefois difficile.

b) Résultats de XANES au seuil K du germanium

La partie XANES des spectres qui ont été obtenus au seuil K du germanium pour différents états de cyclage est présentée sur la Figure 106. La courbe de référence correspondant au germanium métal, présentée normalisée, a été enregistrée en transmission. Les autres courbes ont été obtenues par fluorescence. Les courbes qui sont présentées ici correspondent à la normalisation de l'addition des différentes courbes ayant été enregistrées pour chaque état de cyclage. Une correction de l'auto-absorption a été réalisée en prenant la formule chimique de départ comme densité (Figure 104).

Il est possible de considérer qu'il y a diminution/augmentation du degré d'oxydation d'un élément si le seuil ($I=0,5I_{\text{max}}$) et la position maximum du seuil diminuent/augmentent. Le

seuil du germanium pour GeV_4S_8 se trouve à plus haute énergie que celui de la référence pour le germanium élémentaire. Cela est cohérent avec le degré d'oxydation formel +IV du germanium dans le composé.

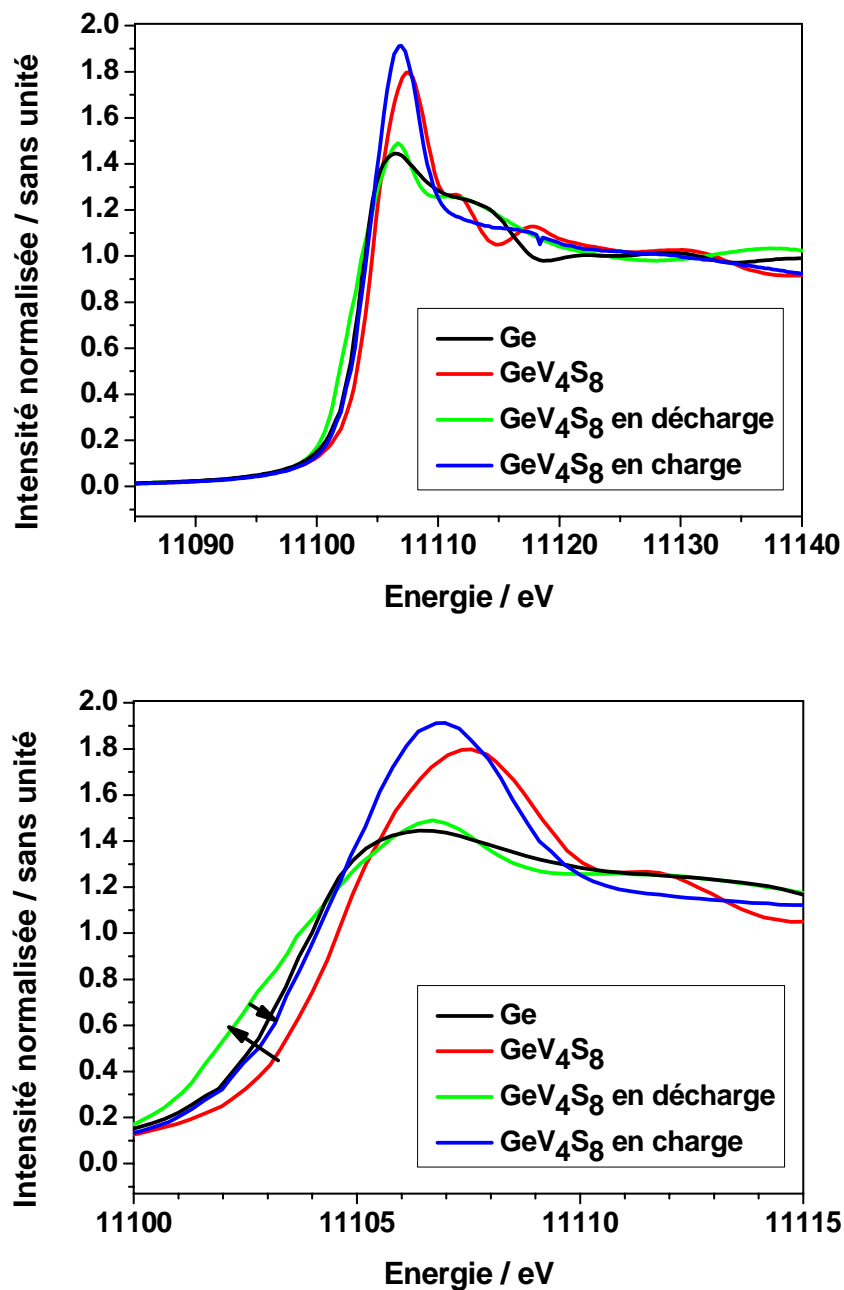


Figure 106 : Spectres corrigés au seuil K du germanium en fonction de l'état de charge de GeV_4S_8 . En bas, un changement d'échelle permet de mieux observer la position du seuil.

Lors de la décharge, le spectre se décale vers les basses énergies (1,2 eV environ). La position du seuil est même, semble-t-il, en dessous de la référence du germanium élémentaire. Il est possible qu'un alliage de germanium avec du sodium soit obtenu en fin de décharge bien

que le germanium nanométrique pourrait aussi se situer à plus basse énergie s'il est amorphe par exemple. Le germanium n'étant pas un métal, si celui-ci fait un alliage avec le sodium, alors le seuil peut se trouver à très basse énergie.

Lors de la charge suivante, le seuil se déplace de nouveau vers les hautes énergies, sans atteindre la valeur initiale. Elle prend alors une valeur correspondant au germanium élémentaire, peut-être fortuitement (recharge partielle). Cela peut aussi vouloir dire que le germanium ne revient pas dans la structure et reste sous forme élémentaire.

Comme il est possible de le voir sur le zoom du graphe de la Figure 106, le spectre de GeV_4S_8 présente une raie blanche intense 11 108 eV associé à un petit pic à 11 111 eV. En décharge, cette région du spectre change fortement avec une diminution sensible de la raie blanche et l'apparition d'un pic large vers 11 113 eV. Cette région du spectre ressemble alors très fortement à celle observée dans le germanium de référence. Ceci confirme la réduction du Germanium. Lors de la recharge, la raie blanche redevient intense avec la perte du deuxième pic. Un processus partiellement réversible est là aussi mis en évidence car le petit pic vers 11 111 eV est absent.

Pour conclure, les courbes de GeV_4S_8 arrêtées en cyclage permettent de déduire que le degré d'oxydation du germanium diminue durant la décharge et augmente de nouveau durant la charge suivante. Une exploitation quantitative des résultats semble toutefois difficile. Le changement de degré d'oxydation est particulièrement intéressant au seuil K du germanium, pour lequel la courbe de GeV_4S_8 en fin de décharge présente de nombreux points communs avec la courbe du germanium métallique.

3) Résultats d'EXAFS au seuil K du germanium et du vanadium sur un échantillon de GeV_4S_8 à différents stades électrochimiques

a) Résultats d'EXAFS au seuil K du vanadium

Après avoir appliqué les traitements qui ont été présentés dans les premières parties, les fonctions de distributions radiales des différents échantillons au seuil K du vanadium qui ont été étudiés ont été représentées sur la Figure 107. Pour observer le signal EXAFS correspondant à la plupart des figures : se référer à l'annexe 8.

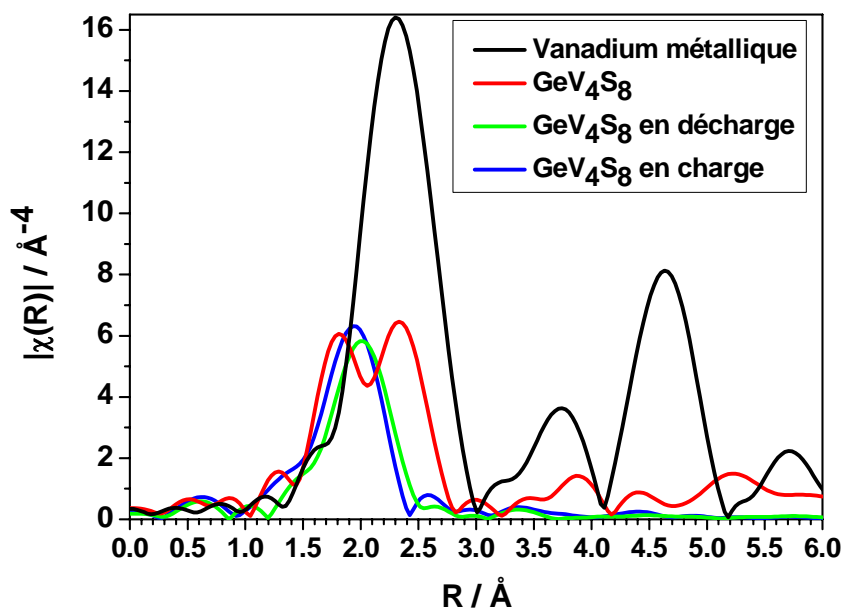


Figure 107 : Fonctions de distributions radiales obtenues par transformées de Fourier des spectres EXAFS des différents échantillons analysés au seuil K du vanadium.

Le but de ce travail est d'obtenir des informations sur l'environnement du vanadium dans les échantillons en cours de cyclage en comparant la fonction de distribution radiale de ceux-ci avec celles obtenues pour les échantillons connus et dont les différents pics sont identifiés. Les deux fonctions de distribution radiale dont la structure est connue sont le vanadium métal et GeV_4S_8 . Dans un premier temps, il s'agit donc d'analyser ces deux fonctions de distribution radiale et de déduire l'origine de chaque pic.

Le vanadium élémentaire appartient au groupe d'espace $IM\bar{3}M$. Il s'agit d'une maille cubique centrée ($Z=2$) ayant pour paramètre de maille $a=3,024 \text{ \AA}$. Les valeurs des distances autour de l'atome absorbeur de vanadium données par le logiciel Atoms à partir du fichier cif sont tabulées dans le tableau 3^[24].

Pour les atomes de vanadium, les premiers voisins sont à une distance de $2,62 \text{ \AA}$ pour une coordinence de 8 et les seconds voisins sont à une distance de $3,02 \text{ \AA}$ pour une coordinence de 6.

Suite à une analyse effectuée avec le logiciel Artémis, il est présenté, en Figure 108, ce qui a été obtenu pour le vanadium métal.

x	y	z	Atome	distance (Å)
0	0	0	V1	0
1,51205	1,51205	1,51205	V1_1	2,61895
-1,51205	1,51205	1,51205	V1_1	2,61895
1,51205	-1,51205	1,51205	V1_1	2,61895
-1,51205	-1,51205	1,51205	V1_1	2,61895
1,51205	1,51205	-1,51205	V1_1	2,61895
-1,51205	1,51205	-1,51205	V1_1	2,61895
1,51205	-1,51205	-1,51205	V1_1	2,61895
-1,51205	-1,51205	-1,51205	V1_1	2,61895
3,0241	0	0	V1_2	3,0241
-3,0241	0	0	V1_2	3,0241
0	3,0241	0	V1_2	3,0241
0	-3,0241	0	V1_2	3,0241
0	0	3,0241	V1_2	3,0241
0	0	-3,0241	V1_2	3,0241
3,0241	3,0241	0	V1_3	4,2767

Tableau 3 : Premières valeurs de positionnement des atomes, de distances à l'atome central et noms des atomes obtenus à partir du logiciel Atoms pour le vanadium élémentaire.

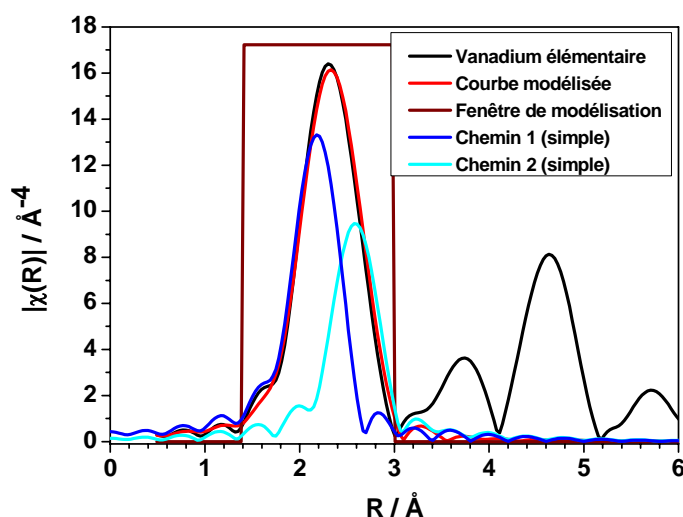


Figure 108 : Fonctions de distributions radiales obtenues pour le vanadium sous sa forme élémentaire. La modélisation est également représentée ainsi que les chemins et la fenêtre de R correspondant à cette modélisation.

La modélisation présentée ne prend ici en compte que les deux chemins simples à deux jambes avec les atomes de coordinence 8 et 6 qui viennent d'être présentés (La fenêtre de modélisation est seulement entre 1,4 et 3 Å). Des modélisations ont été effectuées avec des valeurs plus élevées de R mais les résultats n'étaient pas très satisfaisants et le fait de trop agrandir la fenêtre des R avait une influence importante sur les deux premiers chemins, éloignant ceux-ci du spectre expérimental. Dans la mesure où les seuls pics qu'il est possible d'analyser se trouvent sous $R=3$ Å pour les échantillons en cyclage, il a été décidé d'utiliser

seulement les deux premiers chemins (simples) lors de la modélisation. Notons que les premières composantes faisant intervenir un chemin à trois jambes ne surviennent qu'à $R=3,7$ Å pour des distances atteignant 4,2 Å et peuvent donc être négligées lors de la modélisation de ce premier pic. La modélisation est donc effectuée jusqu'à la deuxième sphère de coordination. Sur les tableaux 4 et 5 sont représentés les principaux paramètres de cette modélisation.

Chemin	Type de chemin	Chemin	Coordinnence	Distance attendue (Å)	Distance obtenue (Å)	Différence (Å)
1	Simple	V0-V1-V0	8	2,6189	2,6052	-0,0137
2	Simple	V0-V2-V0	6	3,0241	3,0068	-0,0172

Tableau 4 : Distances théoriques, distances obtenues lors de la modélisation et différence entre ces deux valeurs pour la structure du vanadium élémentaire.

Chemin	Nom de Valeur	Valeur
Indicateurs de correspondance entre les courbes expérimentales et modélisées	Reduced Chi-	864,20
	R-factor	0,0079
Valeurs communes aux différents chemins	S_0^2	0,715
	E_0	-3,792
Chemin simple 1 (deux jambes) V-V distance 2,6189 Å	delR	-0,014
	σ^2	0,008
Chemin simple 2 (deux jambes) V-V distance 3,0241 Å	delR	-0,017
	σ^2	0,006

Tableau 5 : Valeurs obtenues pour les différentes variables à la fin de la modélisation FEFf du vanadium élémentaire.

Les indicateurs de correspondance démontrent que la modélisation est correcte et les chemins 1 et 2 sont deux composantes du pic principal observé à 2,33 Å. Notons que les deux distances à 2,61 Å et 3,02 Å ne peuvent pas être séparées clairement sur les fonctions de distributions radiales du vanadium métal.

La structure de GeV_4S_8 est également connue et le logiciel Atoms a été utilisé sur le fichier cif associé^[25]. Les résultats sont tabulés dans le tableau 6. Afin de visualiser plus facilement la structure, le cluster autour du vanadium correspondant à cette structure a également été représenté en Figure 109.

x	y	z	Atome	Distance (Å)
0	0	0	V1	0
-2,26699	0,25296	0,25296	S1_1	2,29504
0,25296	-2,26699	0,25296	S1_1	2,29504
0,25296	0,25296	-2,26699	S1_1	2,29504
2,51802	0,29544	0,29544	S2_1	2,55245
0,29544	2,51802	0,29544	S2_1	2,55245
0,29544	0,29544	2,51802	S2_1	2,55245
-2,01403	-2,01403	0	V1_1	2,84827
-2,01403	0	-2,01403	V1_1	2,84827
0	-2,01403	-2,01403	V1_1	2,84827
-2,26699	-2,26699	-2,26699	S1_2	3,92654

Tableau 6 : Premières valeurs de positionnement des atomes, de distances à l'atome central et noms des atomes obtenus à partir du logiciel Atoms pour GeV_4S_8 .

Il y a donc 3+3 soufre situés à une distance de 2,30 Å et 2,55 Å comme première sphère de coordination puis 3 atomes V situés à une distance de 2,85 Å. Les distances suivantes n'apparaissent que bien plus loin, à une distance de 3,93 Å.

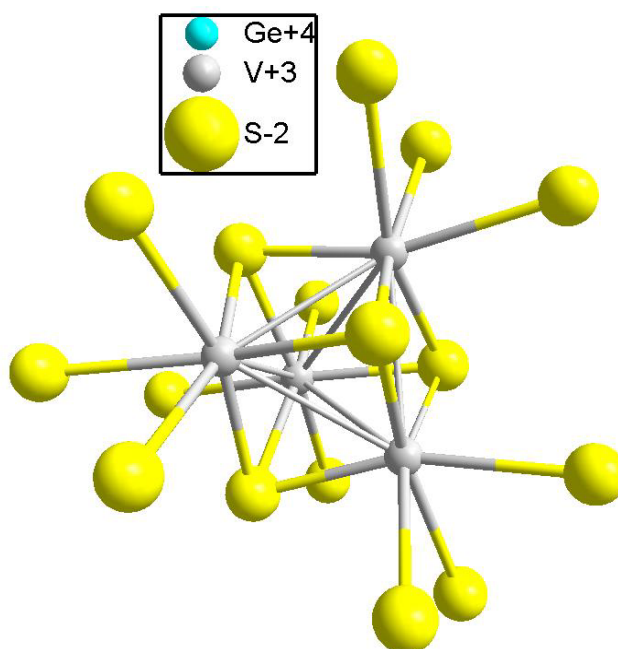


Figure 109 : Représentation d'un cluster autour des vanadium et des trois premières sphères de coordinations pour chaque atome de vanadium.

Les résultats obtenus lors de la modélisation de GeV_4S_8 sont présentés en Figure 110, tableau 7 et tableau 8.

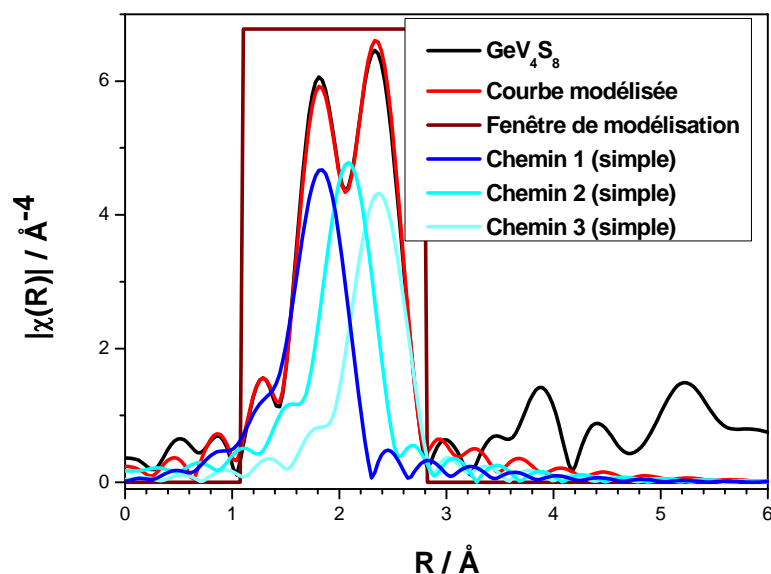


Figure 110 : Fonctions de distributions radiales obtenues pour GeV_4S_8 au seuil K du vanadium. La modélisation est également représentée ainsi que les chemins et la fenêtre de R correspondant à cette modélisation.

Chemin	Type de chemin	Chemin	Coordinnence	Distance attendue (Å)	Distance obtenue (Å)	Différence (Å)
1	simple	V0-S1-V0	3	2,2950	2,2805	-0,0145
2	simple	V0-S2-V0	3	2,5524	2,5893	0,0369
3	simple	V0-V1-V0	3	2,8483	2,8023	-0,0460

Tableau 7 : Distances théoriques, distances obtenues lors de la modélisation et différence entre ces deux valeurs pour la structure GeV_4S_8 .

Chemin	Nom de Valeur	Valeur
Indicateurs de correspondance entre les courbes expérimentales et modélisées	Reduced Chi-square	399,36
	R-factor	0,0027
Valeurs communes aux différents chemins	S_0^2	0,710
	E_0	-2,305
Chemin simple 1 (deux jambe) V0-S1 distance 2,2950 Å	delR	-0,014
	σ^2	0,005
Chemin simple 2 (deux jambes) V0-S2 distance 2,5524 Å	delR	0,037
	σ^2	0,007
Chemin simple 2 (deux jambes) V0-V1 distance 2,8483 Å	delR	-0,046
	σ^2	0,008

Tableau 8 : Valeurs obtenues pour les différentes variables à la fin de la modélisation FEFf de GeV_4S_8 .

D'autres pics, correspondant à des valeurs de R plus importantes ont également été identifiés mais dans le cadre de cette étude, il est inutile d'aller plus loin (la valeur de R suivante, correspondant à un chemin à trois jambes $V0 \leftrightarrow V1 \leftrightarrow S1 \leftrightarrow V0$, est de 3,719 Å et le chemin simple suivant correspond à un atome de soufre se trouvant à une distance de 3,926 Å). Les deux pics de la fonction de distribution radiale correspondent aux trois premières distances autour du vanadium. Le premier pic de la fonction de distribution radiale correspond davantage aux deux premières distances V-S et le deuxième pic à la distance V-V, bien que la simulation de cet ensemble doive être faite globalement pour obtenir un bon ajustement des paramètres. Ainsi, il a été obtenu la signature EXAFS des atomes des 3 premières sphères de coordination de l'atome de vanadium dans GeV_4S_8 .

A la suite de l'étude de ces deux références, le but est d'observer les fonctions de distribution radiale correspondant au matériau en fin de charge et de décharge et de comparer les pics. Les fonctions de distribution radiale de ces deux matériaux présentent un seul grand pic principal à 2,01 Å (décharge) et 1,95 Å (charge) environ. Le fait qu'un pic unique soit observé permet tout d'abord de confirmer que l'on est en présence d'un matériau amorphe (faible organisation au-delà de la première sphère de coordination).

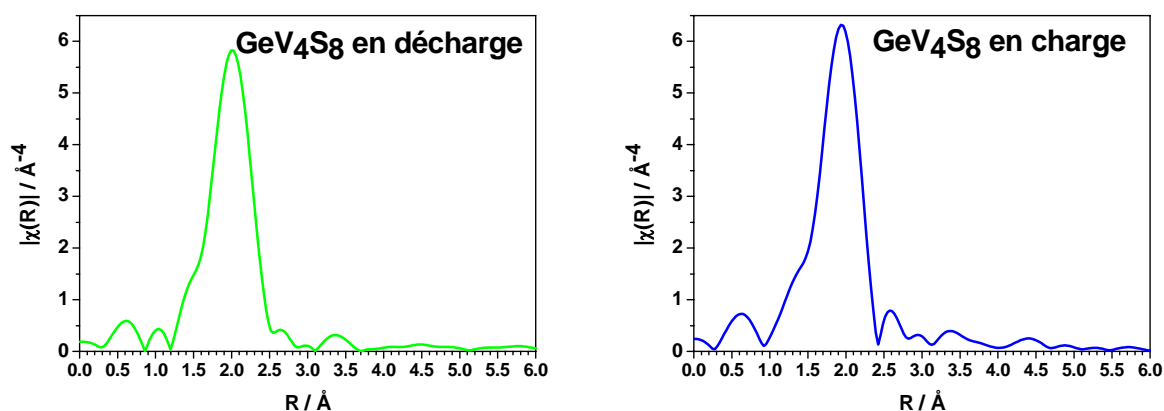


Figure 111 : Fonctions de distributions radiales obtenues par transformées de Fourier des spectres EXAFS des échantillons au GeV_4S_8 en décharge (à gauche) et en charge (à droite) au seuil K du vanadium.

L'objectif est alors de modéliser les deux fonctions de distributions radiales qui ont été obtenues en se servant des références ou d'autres structures si les références ne correspondent pas.

Dans le cas de GeV_4S_8 en décharge, de nombreuses structures ont été testées, la structure correspondant au vanadium métal ne donne pas de bons résultats, ce qui est en cohérence avec les résultats obtenus précédemment sur la partie XANES du spectre. Ainsi, cela confirme encore une fois le fait qu'il n'y a pas de vanadium métal à la fin de la première décharge.

Les structures donnant les meilleurs résultats sont celles correspondant à un environnement soufré. Ainsi, en utilisant le premier ou le second chemin V-S de GeV_4S_8 (distance courte et distance longue V-S) avec une coordinence de 2,5, il est obtenu les meilleurs résultats de modélisation. D'une part, cette coordinence de 2,5 n'est pas possible et correspond donc à une « valeur moyenne » de coordinences. D'autre part les indicateurs de correspondances entre la courbe modélisée et la courbe expérimentale sont trop hauts. Toutefois, cela nous permet de déduire que l'environnement du vanadium à la fin de la décharge est très probablement composé d'atomes de soufre mais avec une coordinence plus faible que dans GeV_4S_8 (coordinence 6).

La modélisation de la fonctions de distribution radiale et les valeurs obtenues pour les différentes variables sont représentées sur la Figure 112 et dans le tableau 9 respectivement.

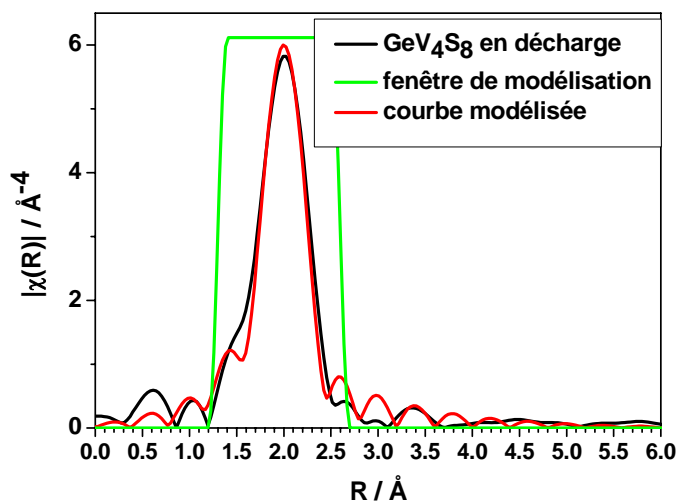


Figure 112 : Fonction de distribution radiale obtenue pour GeV_4S_8 en décharge au seuil K du vanadium. La modélisation est également représentée ainsi que la fenêtre de R correspondant à cette modélisation.

Les deux simulations convergent vers une seule solution de 2,5 voisins S à une distance de 2,40 Å, distance intermédiaire entre les deux distances (3+3) existant dans GeV_4S_8 . Il y a donc homogénéisation des deux distances initialement présentes dans le matériau et retour

vers des distances V-S trouvées habituellement dans les sulfures de vanadium (2,42 Å pour V_3S_4 ^[26], 2,35 Å pour V_1S_2 ^[27]). Il n'est pas nécessaire de prendre en compte la présence de vanadium voisins, la clusterisation du vanadium existant dans GeV_4S_8 semble donc disparaître.

Chemin	Nom de Valeur	Chemin simple 1 V0-S1 2,2950 Å	Chemin simple 2 V0-S2 2,5524 Å
Indicateurs de correspondance entre les courbes expérimentales et modélisées	Reduced Chi-square	353	505
	R-factor	0,018	0,018
Valeurs obtenues	S_0^2	0,722	0,718
	E_0	4,622	3,943
	delR	0,108	-0,151
	σ^2	0,004	0,004
	N	2,5	2,5

Tableau 9 : Valeurs obtenues pour les différentes variables à la fin de la modélisation FEFf de GeV_4S_8 .

Pour le matériau en fin de charge, maintenant, les valeurs obtenues ne laissent place à aucun doute. Il s'agit d'un chemin V-S avec une coordinence de 4,5. Ici encore, cette valeur n'est pas possible, il faut donc garder à l'esprit que l'on a plusieurs environnements possibles (par exemple la moitié des atomes de vanadium avec 4 voisins soufre et l'autre moitié avec 5 voisins soufre). Notons aussi que l'erreur sur le nombre de voisins est au moins de 10%, donc la valeur pourrait être de 4 ou 5.

La courbe en charge, a été modélisée correctement à partir de chacun des deux chemins V-S (court et long) de la structure de GeV_4S_8 . La modélisation de la fonction de distribution radiale (distance V-S) courte et les valeurs obtenues pour les différentes variables sont représentées sur la Figure 113 et dans le tableau 10 respectivement.

Chemin	Nom de Valeur	Chemin simple 1 V0-S1 2,2950 Å	Chemin simple 2 V0-S2 2,5524 Å
Indicateurs de correspondance entre les courbes expérimentales et modélisées	Reduced Chi-square	32,79	26,75
	R-factor	0,0003	0,0002
Valeurs obtenues	S_0^2	0,736	0,732
	E_0	0,764	0,063
	delR	0,089	-0,171
	σ^2	0,008	0,008
	N	4,5	4,5

Tableau 10 : Valeurs obtenues pour les différentes variables à la fin de la modélisation FEFf de GeV_4S_8 .

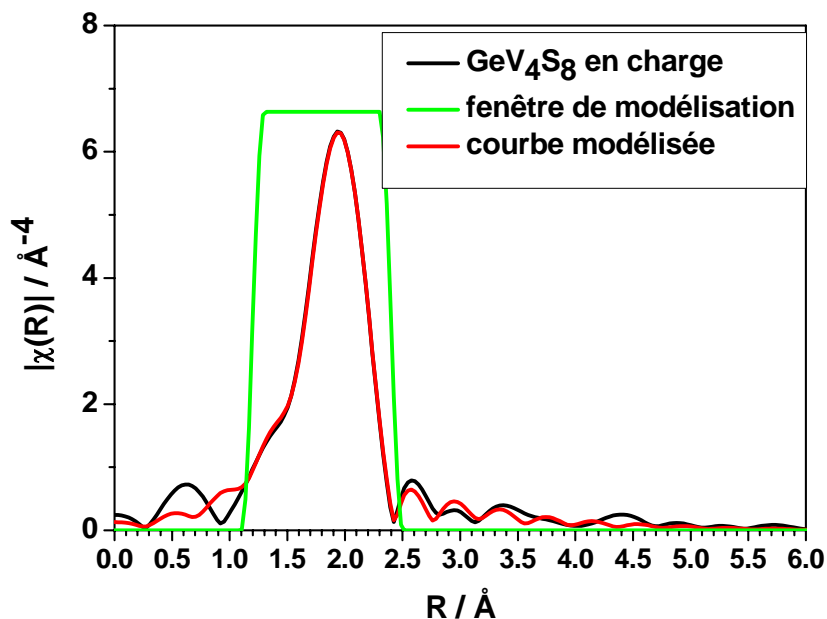


Figure 113: Fonctions de distribution radiale obtenue pour GeV_4S_8 en charge au seuil K du vanadium. La modélisation avec le premier chemin V-S de GeV_4S_8 est également représentée ainsi que la fenêtre de R correspondant à cette modélisation.

Ainsi, à la fin de la charge, le nombre de soufre de la première (et unique) sphère de coordinence du vanadium augmente de nouveau à 4,5 sans atteindre sa valeur initiale de 6. Il y a donc une réversibilité partielle de l'environnement du vanadium. Une distance de 2,38 Å est obtenue. Donc, la distance entre les atomes de soufre et les atomes de vanadium a légèrement diminué.

En comparant les résultats obtenus en charge et en décharge, on peut s'interroger sur une différence de N aussi importante pour des fonctions de distribution radiale aussi proches au niveau de l'intensité des courbes notamment (voir Figure 107). Cela s'explique en partie par la différence entre les facteurs de Debye-Waller qui ont une valeur qui a doublé entre la décharge et la charge (voir tableaux 9 et 10). Cela contribue à écraser les contributions de la courbe en charge.

Les valeurs parfois différentes entre les deux paramètres E_0 pour les deux chemins de la valeur en charge ou les deux chemins de la valeur en décharge présentent également des légères différences. A la fin d'une modélisation, tous les paramètres sont laissés libres. Des divergences apparaissent alors entre les deux chemins. Il est possible dans une certaine mesure de « forcer » ce paramètre E_0 afin d'obtenir la même valeur en utilisant l'un ou l'autre des chemins. Cela a pour effet une légère augmentation des indicateurs de correspondances

associés, qui restent, dans le cas de la charge pour le moins, à des valeurs parfaitement raisonnables.

a) Résultats d'EXAFS au seuil K du germanium

Également, les fonctions de distribution radiales des différents échantillons au seuil K du germanium qui ont été étudiés sont représentées sur la Figure 114.

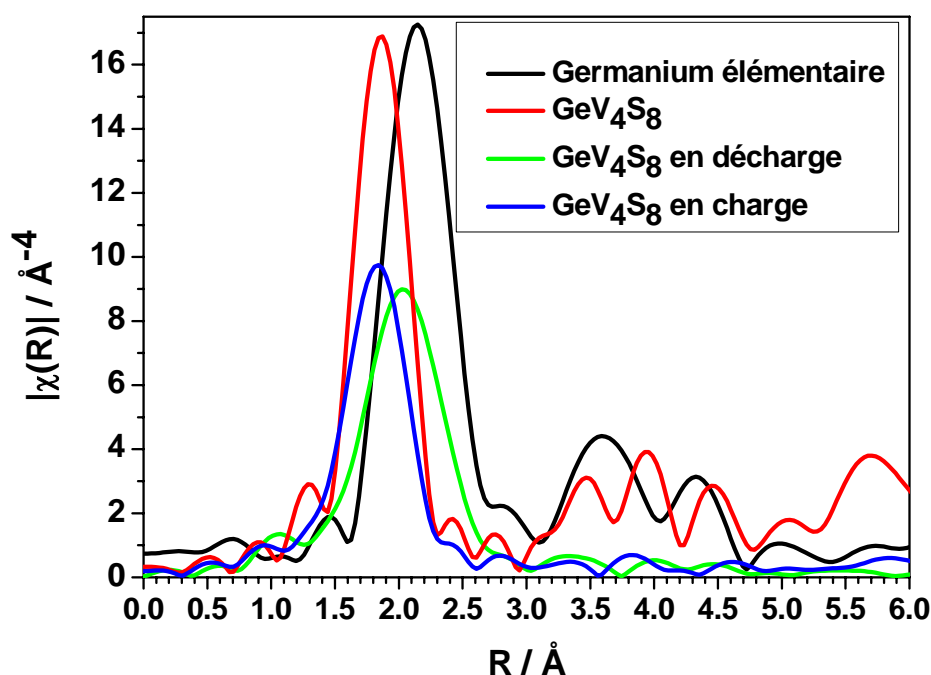


Figure 114 : Fonctions de distributions radiales obtenues par transformées de Fourier des spectres EXAFS des différents échantillons analysés au seuil K du germanium.

Encore une fois, il s'agit tout d'abord de modéliser ces fonctions à l'aide de structures connues comme il est possible de le faire pour GeV_4S_8 et le germanium élémentaire. Le fichier cif du germanium élémentaire, cristallisant en $Fd\bar{3}m$, est utilisé comme fichier entrant du logiciel Atoms afin d'obtenir les distances entre les atomes^[28]. Les premiers résultats obtenus sont présentés dans le tableau 11.

Après cela, plusieurs modélisations de la fonction χ sont réalisées successivement en utilisant les différents chemins obtenus à l'aide de FEFF. La modélisation obtenue au final pour le germanium élémentaire est présentée sur la Figure 115.

x	y	z	Atome	Distance (Å)
0	0	0	Ge1	0
1,41419	1,41419	1,41419	Ge1_1	2,44945
-1,41419	-1,41419	1,41419	Ge1_1	2,44945
-1,41419	1,41419	-1,41419	Ge1_1	2,44945
1,41419	-1,41419	-1,41419	Ge1_1	2,44945
2,82837	2,82837	0	Ge1_2	3,99992
-2,82837	2,82837	0	Ge1_2	3,99992
2,82837	-2,82837	0	Ge1_2	3,99992
-2,82837	-2,82837	0	Ge1_2	3,99992
2,82837	0	2,82837	Ge1_2	3,99992
-2,82837	0	2,82837	Ge1_2	3,99992
0	2,82837	2,82837	Ge1_2	3,99992
0	-2,82837	2,82837	Ge1_2	3,99992
2,82837	0	-2,82837	Ge1_2	3,99992
-2,82837	0	-2,82837	Ge1_2	3,99992
0	2,82837	-2,82837	Ge1_2	3,99992
0	-2,82837	-2,82837	Ge1_2	3,99992
-4,24256	1,41419	1,41419	Ge1_3	4,69033
-1,41419	4,24256	1,41419	Ge1_3	4,69033
4,24256	-1,41419	1,41419	Ge1_3	4,69033
1,41419	-4,24256	1,41419	Ge1_3	4,69033
-1,41419	1,41419	4,24256	Ge1_3	4,69033
1,41419	-1,41419	4,24256	Ge1_3	4,69033
4,24256	1,41419	-1,41419	Ge1_3	4,69033
1,41419	4,24256	-1,41419	Ge1_3	4,69033
-4,24256	-1,41419	-1,41419	Ge1_3	4,69033
-1,41419	-4,24256	-1,41419	Ge1_3	4,69033
1,41419	1,41419	-4,24256	Ge1_3	4,69033
-1,41419	-1,41419	-4,24256	Ge1_3	4,69033
5,65675	0	0	Ge1_4	5,65675

Tableau 11 : Premières valeurs de positionnement des atomes, de distances à l'atome central et noms des atomes obtenus à partir du logiciel Atoms pour le germanium élémentaire.

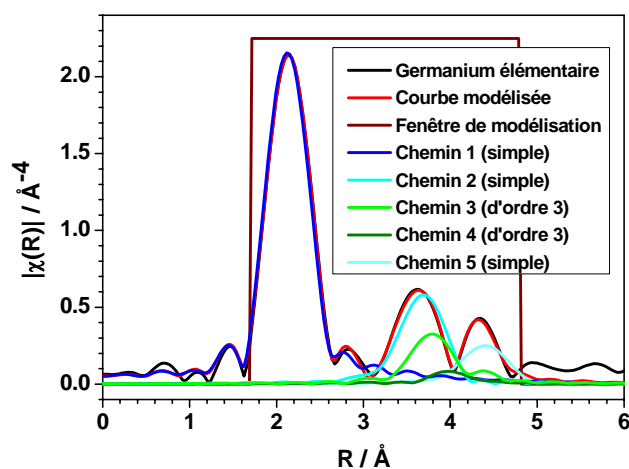


Figure 115 : Fonctions de distributions radiales obtenues pour le germanium sous sa forme élémentaire. La modélisation est également représentée ainsi que les cinq chemins utilisés et la fenêtre de R correspondant à cette modélisation.

Les différentes caractéristiques obtenues lors de cette modélisation sont présentées dans les tableaux 12 et 13. Des chemins multiples ont également été représentés.

Chem n	Type de chemin	Chemin	Coordi nence	Distance attendue (Å)	Distance obtenue (Å)	Différence (Å)
1	simple	Ge0-Ge1-Ge0	4	2,4494	2,4578	0,0084
2	simple	Ge0-Ge2-Ge0	12	3,9999	3,9952	-0,0047
3	double	Ge0-Ge1-Ge1-Ge0	12	4,4494	4,5092	0,0598
4	double	Ge0-Ge2-Ge1-Ge0	24	4,4494	4,3985	-0,0509
5	simple	Ge0-Ge3-Ge0	12	4,6903	4,7352	0,0449

Tableau 12 : Distances théoriques, distances obtenues lors de la modélisation et différence entre ces deux valeurs pour la structure Ge.

Chemin	Nom de Valeur	Valeur
Indicateurs de correspondance entre les courbes expérimentales et modélisées	Reduced Chi-	59,08
	R-factor	0,0014
Valeurs communes aux différents chemins	S_0^2	0,962
	E_0	5,248
Chemin simple 1 (deux jambe) Ge0-Ge1 distance 2,4494 Å	delR	0,008
	σ^2	0,004
Chemin simple 2 (deux jambes) Ge0-Ge2 distance 3,9999 Å	delR	-0,005
	σ^2	0,009
Chemin double 3 (trois jambes) Ge0-Ge1-Ge1 distance 4,4494 Å	delR	-0,051
	σ^2	0,001
Chemin double 4 (trois jambes) Ge0-Ge2-Ge1 distance 4,4494 Å	delR	0,060
	σ^2	0,001
Chemin simple 5 (deux jambes) Ge0-Ge3 distance 4,6903 Å	delR	0,045
	σ^2	0,016

Tableau 13 : Valeurs obtenues pour les différentes variables à la fin de la modélisation FEFF de Ge.

La modélisation est excellente mathématiquement avec 5 chemins puisque le « reduced chi-square » obtenu est de 59 et le « R-factor » est de 0,0013. Cependant, les valeurs de sigma à partir du troisième chemin sont trop éloignées de la réalité. La valeur d'amplitude obtenue pour le premier pic est correcte mais ne pourra pas être réutilisée car le spectre XAS avait été obtenu en transmission alors que les fonctions de distribution radiale suivantes ont été obtenues en fluorescence.

Un travail de modélisation a également été effectué au seuil K du germanium pour GeV_4S_8 . Voici, dans le tableau 14, les valeurs des premières distances au germanium déterminées par Atoms à l'aide du fichier cif correspondant à GeV_4S_8 ^[25]. Là encore, afin de se représenter plus facilement la structure, les 3 premières sphères de coordination du germanium ont été représentées à l'aide du logiciel Diamond (Figure 116).

x	y	z	Atome	Distance (Å)
0	0	0	Ge1	0
-1,30246	1,30246	1,30246	S2_1	2,25593
1,30246	-1,30246	1,30246	S2_1	2,25593
1,30246	1,30246	-1,30246	S2_1	2,25593
-1,30246	-1,30246	-1,30246	S2_1	2,25593
3,56752	1,25998	1,25998	S1_1	3,98777
1,25998	3,56752	1,25998	S1_1	3,98777
-3,56752	-1,25998	1,25998	S1_1	3,98777
-1,25998	-3,56752	1,25998	S1_1	3,98777
1,25998	1,25998	3,56752	S1_1	3,98777
-1,25998	-1,25998	3,56752	S1_1	3,98777
-3,56752	1,25998	-1,25998	S1_1	3,98777
-1,25998	3,56752	-1,25998	S1_1	3,98777
3,56752	-1,25998	-1,25998	S1_1	3,98777
1,25998	-3,56752	-1,25998	S1_1	3,98777
-1,25998	1,25998	-3,56752	S1_1	3,98777
1,25998	-1,25998	-3,56752	S1_1	3,98777
-3,82048	1,00702	1,00702	V1_1	4,07728
-1,00702	3,82048	1,00702	V1_1	4,07728
3,82048	-1,00702	1,00702	V1_1	4,07728
1,00702	-3,82048	1,00702	V1_1	4,07728
-1,00702	1,00702	3,82048	V1_1	4,07728
1,00702	-1,00702	3,82048	V1_1	4,07728
3,82048	1,00702	-1,00702	V1_1	4,07728
1,00702	3,82048	-1,00702	V1_1	4,07728
-3,82048	-1,00702	-1,00702	V1_1	4,07728
-1,00702	-3,82048	-1,00702	V1_1	4,07728
1,00702	1,00702	-3,82048	V1_1	4,07728
-1,00702	-1,00702	-3,82048	V1_1	4,07728
-3,52504	3,52504	1,30246	S2_2	5,1525

Tableau 14 : Premières valeurs de positionnement des atomes, de distances à l'atome central et noms des atomes obtenus à partir du logiciel Atoms pour GeV_4S_8 .

On a donc une coordination 4 (tétraédrique, S à 2,26 Å) pour le germanium. Les distances suivantes n'apparaissent que vers 4 Å (voisins S et V).

Les résultats de la modélisation sont présentés sur la Figure 117 et les valeurs obtenues sont présentées sur les tableaux 15 et 16.

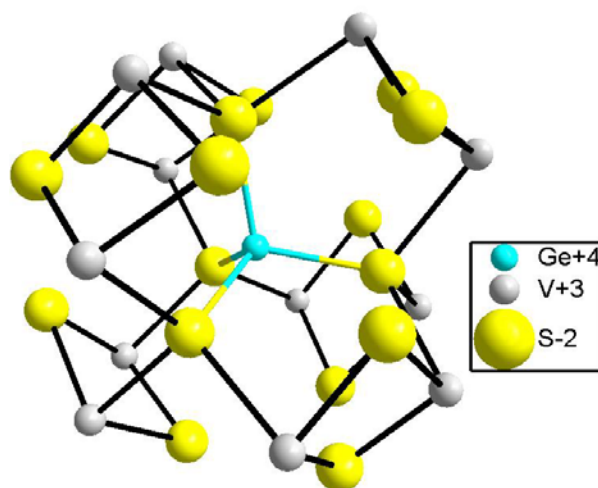


Figure 116 : Représentation des trois premières sphères de coordination d'un atome de germanium dans la structure GeV_4S_8 .

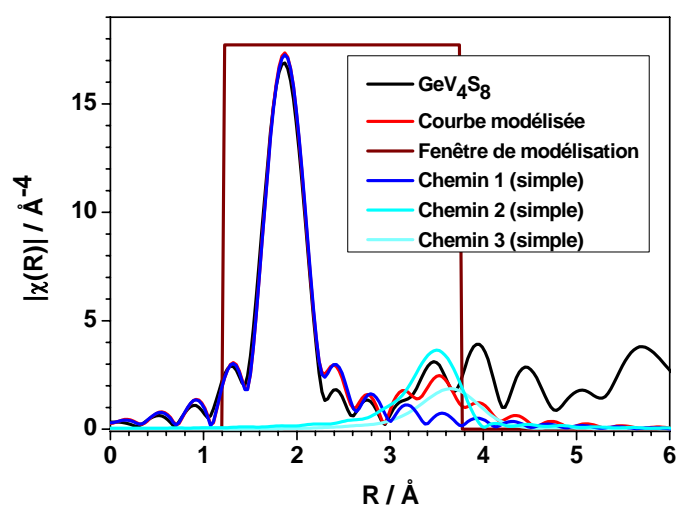


Figure 117 : Fonctions de distributions radiales obtenues pour GeV_4S_8 au seuil K du germanium. La modélisation est également représentée ainsi que les chemins et la fenêtre de R correspondant à cette modélisation. A droite, les courbes correspondantes dans l'espace des k .

Chemin	Type de chemin	Chemin	Coordinnence	Distance attendue (Å)	Distance obtenue (Å)	Différence (Å)
1	simple	Ge0-S2-Ge0	4	2,2559	2,2633	0,0074
2	simple	Ge0-S1-Ge0	12	3,9878	3,9462	-0,0416
3	simple	Ge0-V1-Ge0	12	4,0773	4,0707	-0,0066

Tableau 15 : Distances théoriques, distances obtenues lors de la modélisation et différence entre ces deux valeurs pour la structure GeV_4S_8 .

Chemin	Nom de Valeur	Valeur
Indicateurs de correspondance entre les courbes expérimentales et modélisées	Reduced Chi-	166,93
	R-factor	0,0057
Valeurs communes aux différents chemins	S_0^2	0,825
	E_0	7,9388
Chemin simple 1 (deux jambe) Ge0-S2 distance 2,2559 Å	delR	0,007
	σ^2	0,002
Chemin simple 2 (deux jambes) Ge0-S1 distance 3,9878 Å	delR	-0,042
	σ^2	0,013
Chemin simple 2 (deux jambes) Ge0-V1 distance 4,0773 Å	delR	-0,007
	σ^2	0,022

Tableau 16 : Valeurs obtenues pour les différentes variables à la fin de la modélisation FEFf de GeV_4S_8 .

D'autres pics, correspondant à des valeurs de R plus importantes ont également été identifiés mais ils ne sont pas présentés ici. Le pic principal est le pic 1 représentant une liaison Ge-S. Le pic 2 représente également une liaison Ge-S et le pic 3, correspond à une liaison Ge-V. Le « reduced chi-square » obtenu est de 166 et le « R-factor » est de 0,0057. Ces valeurs sont synonymes d'une modélisation correcte mathématiquement. Il faut noter que la valeur correspondant à l'agitation thermique pour les deux derniers chemins est élevée. Toutefois les valeurs obtenues pour le premier chemin sont correctes et permettent d'obtenir la valeur de l'amplitude.

Comme il est possible de le constater sur la Figure 118, l'allure du pic correspondant à la fin de charge et l'allure de celui correspondant à la fin de décharge sont très différents. Ainsi, au delà de leur décalage sur en R, on peut remarquer que le pic de charge est également plus grand et moins large.

De nombreuses tentatives de modélisation ont été réalisées sur GeV_4S_8 en décharge en utilisant S, V ou Na séparément. Elles n'ont pas permis d'obtenir des facteurs d'accord entre la modélisation et la courbe expérimentale satisfaisants (« Reduced Chi-square » et « R-factor »). Pour des raisons de temps notamment, elles n'ont donc pas pu aboutir. Le fait de ne pas avoir obtenu de résultats satisfaisant indique que l'environnement du germanium est complexe.

En revanche, en ce qui concerne le graphe obtenu en charge, la modélisation a été effectuée avec succès en utilisant le premier chemin qui avait été utilisé dans la structure

GeV₄S₈. La fonction de distribution radiale correspondante est présentée sur la Figure 119 et les paramètres de modélisations sont présentés sur le tableau 17.

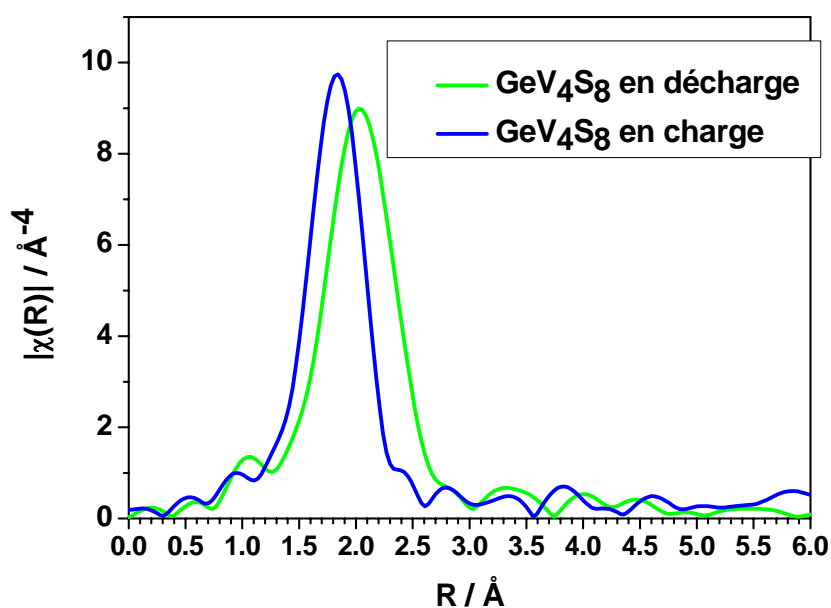


Figure 118 : Fonctions de distributions radiales obtenues par transformées de Fourier des spectres EXAFS des échantillons au GeV₄S₈ en décharge et en charge au seuil K du germanium.

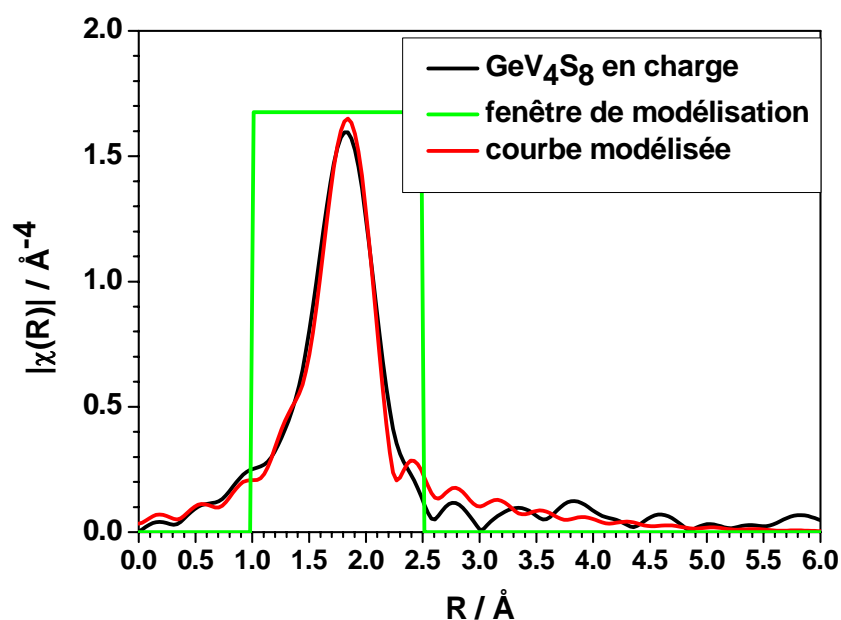


Figure 119 : Fonction de distribution radiale obtenue pour GeV₄S₈ en charge au seuil K du germanium. La modélisation avec le premier chemin V-S de GeV₄S₈ est également représentée ainsi que la fenêtre de R correspondant à cette modélisation.

Chemin	Nom de Valeur	Chemin simple V0-S1 2,2559 Å
Indicateurs de correspondance entre les courbes expérimentales et modélisées	Reduced Chi-square	96,91
	R-factor	0,009
Valeurs obtenues	S_0^2	0,84
	E_0	8,36
	delR	-0,002
	σ^2	0,006
	N	3,7

Tableau 17 : Valeurs obtenues pour les différentes variables à la fin de la modélisation FEFf de GeV_4S_8 en charge.

Ainsi, l'environnement en fin de charge correspond à approximativement 4 atomes de soufre situés à une distance de 2,26 Å. On a donc, au niveau des premiers voisins du germanium, un retour partiel vers la structure GeV_4S_8 initiale. Cela confirme, encore une fois, la réversibilité (au moins partielle) du processus électrochimique concernant le germanium vu en XAS.

IV) Conclusions concernant le mécanisme

Le matériau AV_4S_8 , en tant qu'électrode négative de batterie sodium-ion permet d'obtenir une capacité spécifique de plus de 800 mAh/g durant la première décharge. Cette valeur de capacité correspond à la réaction de près de 16 sodium par unité formulaire de matériau. Le mécanisme de la réaction impliqué lors de la réduction de l'électrode négative constituée du matériau AV_4S_8 était au commencement de ce travail de recherche inconnu.

La particularité structurale de cette famille de matériaux nous ayant intéressée dans un premier temps, pour une application en batterie à ion alcalin, est la présence de lacunes. Ainsi, bien que les ions sodium soient plus connus pour s'insérer dans des sites octaédriques ou prismatiques^[29], il est possible d'imaginer que ceux-ci s'insèrent dans les sites tétraédriques laissés vacants par l'atome A via une réaction d'insertion. On peut également penser, comme il a été constaté pour certains matériaux, à une extrusion de l'atome A^[30-33]. Cela correspond au maintien de la structure avec remplacement des atomes A par du lithium (insertion avec mécanisme type solution-solide). Cette extrusion de l'atome A peut également précéder une réaction avec les autres éléments à travers un mécanisme de conversion. L'apparition de

vanadium sous forme nanométrique, dans le cadre d'une réaction de conversion pourrait d'ailleurs être facilitée par la présence initiale des clusters de vanadium dans le matériau.

La figure électrochimique rappelée en Figure 120 présente un profil pour les matériaux AV_4S_8 correspondant à ceux obtenus pour les matériaux de conversion.

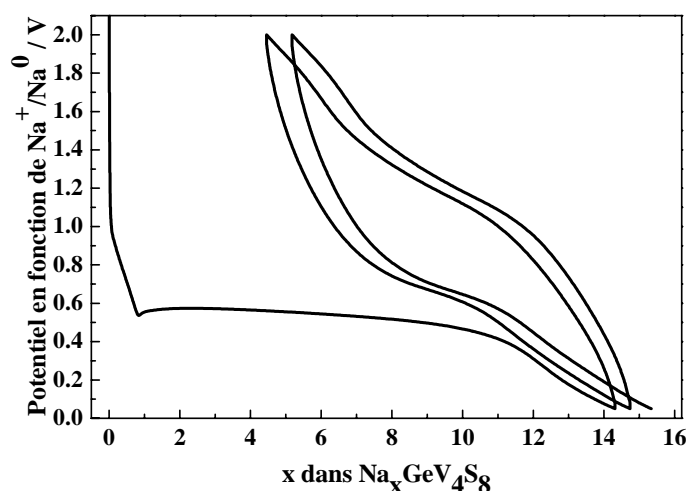


Figure 120 : Courbe typique du potentiel en fonction de la composition pour une cellule $\text{Na//GeV}_4\text{S}_8$ déchargée et chargée entre 0,2 et 2,0 V à un régime de $C/20$ (0,8 sodium en 1 heure).

En effet, de nombreux indices témoignent d'une telle réaction. Si l'on se réfère à la littérature^[34, 35], les composés associés à des réactions de conversion se démarquent par une première décharge différente des décharges suivantes. Cette première décharge est longue et correspond à une amorphisation du composé. Cette amorphisation a pour conséquence un potentiel plus bas que lors des décharges suivantes. On a également un phénomène de stockage à bas potentiel, associé à de la décomposition d'électrolyte et à des réactions d'interface (entre 12 et 14 sodium, dans le cas de la Figure 120). L'irréversibilité entre la première décharge et la première charge est probablement partiellement due à de la décomposition d'électrolyte, ainsi qu'à l'incomplète déconversion liée à la présence de régions qui se sont déconnectées durant la conversion. Il est également possible que l'on ait affaire à une réaction de conversion qui ne soit que partiellement réversible lors du premier cycle à cause, notamment, de l'amorphisation du composé. Une large polarisation est également typique d'une réaction de conversion.

Pour aller plus loin, une comparaison avec des matériaux dont la structure est similaire est possible. Ainsi, les matériaux $CuCr_2S_4$ et $CuTi_2S_4$ de structure spinelle ont déjà été étudiés en batterie lithium-ion^[30, 31].

Dans le cas d'un mécanisme de conversion complet, similaire à celui envisagé par Bodenez et al.^[30], l'équation de la première décharge électrochimique serait la suivante :



Cependant, diverses analyses vont à l'encontre de cette hypothèse de réaction.

Tout d'abord, les analyses DRX et RMN ne montrent l'apparition que d'une petite quantité de Na_2S en deuxième partie de décharge et pour $A=Ga$ uniquement. Cependant, un rinçage de l'électrode ayant été effectué, le Na_2S a pu disparaître durant cette étape pour la RMN. En ce qui concerne la DRX, celle-ci ne permet de détecter que les composés cristallisés. Du Na_2S peut être apparu principalement sous forme amorphe. L'observation au MET de l'électrode en fin de décharge, a permis de constater un mélange intime des différents composés. Aucune nanoparticule de gallium ou de germanium n'a été observé, ni aucun cristal de vanadium. Les analyses EXAFS ont montré un environnement de soufre pour le vanadium, et surtout, une absence de liaisons V-V en fin de décharge.

L'équation écrite ci-dessus semble donc remise en cause. Récapitulons les informations obtenues par des méthodes de caractérisation diverses.

Lors de la première réduction du matériau, une amorphisation progressive, totale et définitive du matériau est observée et aucune nouvelle phase cristalline n'apparaît durant les cyclages successifs excepté la phase Na_2S en réduction et peut-être la phase NaS en oxydation dans le cas de GaV_4S_8 . Il semblerait que le mécanisme soit de type cœur-coquille et donc il s'agit probablement d'un biphasage.

Des pics apparaissent et disparaissent en RMN du sodium mais l'attribution de ces pics n'a pas été possible. Seul le pic de Na_2S a pu être identifié en fin de décharge. L'analyse de celui-ci montre qu'il n'y a pas assez de Na_2S pour expliquer la réaction en s'aidant de l'hypothèse de mécanisme représentée par l'équation ci-dessus.

Le MET et l'EDX confirment que le matériau est amorphe dès la fin de la première décharge. Ces analyses ont également permis de constater que l'échantillon est homogène et qu'il n'y a pas de nouvelles structures, en particulier des traces de germanium métal ou de

vanadium métal qui étaient attendus dans le cadre de l'équation qui a été présentée. La proportion des éléments a également été observée par EDX et elle correspond à la stoechiométrie AV_4S_8 dans les grains. Cette analyse indique également que l'on a un mélange intime des éléments, c'est le point le plus important. Il est possible d'imaginer une réaction similaire à de la conversion, mais alors il faut considérer que tous les éléments sont imbriqués. Ils seraient alors non visibles en DRX.

Une analyse du rapport L3/L2 du vanadium à l'aide de l'EELS a été réalisée. Elle indique une diminution du degré d'oxydation du vanadium durant la première décharge. A la suite de cela, durant la première charge, une augmentation du degré d'oxydation est observée puis de nouveau une diminution durant la seconde décharge renvoyant la valeur du ratio à celle qui était obtenue durant la première décharge. Ces analyses ne permettent pas de conclure quand au fait que le vanadium soit réduit jusqu'au vanadium élémentaire ou non. Ces données sont toutefois cohérentes avec l'hypothèse d'un mécanisme de conversion puisque la première décharge suit un mécanisme différent des autres décharges et charges qui sont similaires entre elles.

Enfin, des analyses XAS ont également été menées. Elles ont permis de confirmer la diminution du degré d'oxydation du vanadium durant la décharge, tout en démontrant cette fois, que cette valeur n'atteignait pas 0 et que par conséquent, il n'y avait pas de vanadium élémentaire. Une analyse a également été menée sur le seuil K du germanium. Elle a également permis de démontrer une diminution du degré d'oxydation de cet élément durant la décharge. Cet élément semble aller au delà du degré d'oxydation 0 correspondant au germanium élémentaire. Cela laisse supposer la formation de germanium sous forme nanométrique ou la formation d'un alliage germanium-sodium.

Des analyses EXAFS ont également été menées. Elles ont démontré que le vanadium conservait un environnement soufré à la fin de la décharge électrochimique. Aucune trace d'atome de vanadium n'a été identifié dans l'environnement du vanadium à la fin de la première décharge. Cela implique que les clusters de vanadium initialement présents dans la structure ont disparu. Cet aspect est confirmé par la distance vanadium-soufre qui est unique à la fin de la première décharge. La première sphère de coordination du vanadium est alors composée de 2 à 3 atomes de soufre seulement. Ce nombre d'atomes de soufre augmente ensuite puisqu'à la fin de la charge, il est de 4 à 5 atomes. Ces valeurs d'atomes voisins, inusuelles pour des composés à base de soufre et de vanadium, posent toutefois question sur l'environnement exact du vanadium. La présence d'un éventuel alliage germanium sodium

n'a pas pu être confirmé ni infirmé puisque l'analyse du spectre EXAFS du germanium à la fin de la décharge n'a pas été possible. De nombreuses modélisations ont été effectuées, notamment avec du vanadium et du soufre, mais aucune n'a pu montrer un facteur d'accord avec la courbe expérimentale satisfaisant. Cependant une autre information obtenue à l'aide de cette analyse est que le germanium en fin de charge est entouré par environ 4 atomes de soufre.

Pour conclure, l'hypothèse de mécanisme de réaction concernant les réactions de conversion ne peut pas être validée à cause de la présence de trop peu de Na_2S , l'absence de vanadium élémentaire et la non-observation de germanium élémentaire.

A l'inverse, les résultats de spectroscopies et les figures électrochimiques, tout comme l'amorphisation du composé et les résultats EDX lors de la première décharge, ont tendance à laisser penser à une réaction qui serait « similaire » à une réaction de conversion.

Il est impossible de noter une équation qui ne soit formellement exacte mais il est possible d'imaginer une réaction intermédiaire faisant réagir un nombre limité de Na correspondant approximativement à la longueur du plateau et n'entraînant pas la formation de vanadium élémentaire qui resterait alors dans le composé à un degré d'oxydation moindre. Les atomes de sodium manquant réagiraient alors avec l'électrolyte, le carbone, et une partie formerait du Na_2S . Cela expliquerait de plus en partie la grande irréversibilité lors du premier cycle.

Il est intéressant de noter que des composés soufrés existent comportant notamment un nombre important de sodium vis à vis du vanadium. Par exemple, le composé Na_3VS_4 représenté en Figure 121.

Ce composé comporte des tétraèdres de VS_4 isolés (donc avec un nombre de voisins S faible et se rapprochant de celui observé en fin de décharge), environnés de sodium. Si l'on imagine une structure amorphe fondées sur ces tétraèdres mais non plus isolés (pour se rapprocher d'un rapport S/V de 2) et une quantité de sodium similaire, la plupart des résultats obtenus seraient mis en cohérence. Sans que cela n'engage en rien sur la définition précise d'une telle "phase", sa composition serait $\text{Na}_{12}\text{V}_4\text{S}_8$ et correspondrait à un nombre d'oxydation formel pour le vanadium de +1, donc fortement réduit par rapport à 3 mais sensiblement différent de zéro.

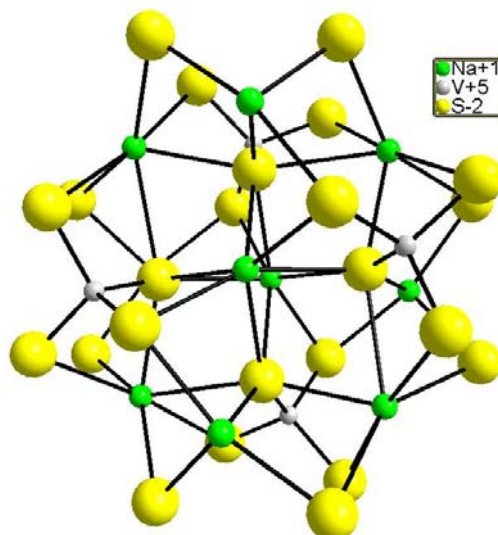


Figure 121 : Représentation tridimensionnelle du composé Na_3VS_4 .

D'autres expériences seraient nécessaires, notamment pour déterminer si les clusters V_4 appartenant à la structure initiale jouent un rôle, durant la première décharge, dans le comportement électrochimique du matériau AV_4S_8 .

Conclusion du chapitre

Le but du travail qui a été présenté dans ce chapitre était la compréhension du mécanisme impliqué lors de l'utilisation des électrodes AV_4S_8 ($A=Ga, Ge$) dans des batteries sodium-ion.

Dans un premier temps, la diffraction des rayons X a permis d'observer une amorphisation complète et définitive du matériau durant la première décharge. Cette analyse a également permis, dans le cas de GaV_4S_8 , de constater la présence de Na_2S à la fin de la première décharge. Cette phase disparaît et réapparaît lors des charges et décharges suivantes. Cela a été confirmé par l'utilisation de la RMN du solide sur le sodium qui a montré, en outre, la présence de plusieurs environnements distincts autour de l'atome de sodium apparaissant et disparaissant en fonction des phases de cyclages. Parmi ces environnements, l'un d'eux est majoritaire et est présent tout le long des cycles.

Il a également été rappelé que la microscopie électronique en transmission et l'EDX permettent de constater que les grains de matériaux ont une allure homogène et amorphe à l'échelle micrométrique, qu'aucune nouvelle structure n'est observée et que la proportion des différents éléments, cohérente avec l'électrochimie, est vérifiée à différentes échelles en fonction de l'état de décharge.

Deux techniques de spectroscopies ont été utilisées. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons a permis un suivi de l'évolution du degré d'oxydation durant le cyclage. Celui-ci diminue durant la décharge et augmente de nouveau durant la charge, pour presque atteindre sa valeur initiale.

Également, la spectroscopie par absorption des rayons X a confirmé cette évolution du degré d'oxydation du vanadium en y ajoutant l'information que celui-ci ne descend pas jusqu'à la valeur nulle, correspondant à la formation de vanadium métal. Le seuil K du germanium a également été observé, et le décalage de celui-ci durant le cyclage est synonyme, là encore d'une diminution du degré d'oxydation durant la décharge et d'une augmentation de celui-ci durant la charge.

L'EXAFS, enfin, a permis de déterminer que les clusters de vanadium disparaissaient durant la première décharge et que l'environnement du vanadium, à la fin de la première décharge et à la fin de la première charge était constitué de 2 à 3 atomes de soufre et de 4 à 5

atomes de soufre respectivement. Le germanium, à la fin de la première charge présente quant à lui un environnement tétraédrique constitué d'atomes de soufre comme dans la phase initiale.

Ces différentes analyses, ainsi que les nombreuses informations disponibles dans la courbe électrochimique, si elles n'ont pas permis d'écrire une équation chimique correspondant à la réaction du matériau en batterie sodium-ion, ont permis de conclure sur la nature du mécanisme ainsi que sur certains aspects de celui-ci. Ainsi, il s'agit d'un mécanisme similaire à un mécanisme de conversion conduisant, lors de la première décharge, à la formation d'une phase homogène dans laquelle tous les éléments sont intimement liés. Durant cette décharge électrochimique, le matériau s'amorphise progressivement, entièrement et définitivement et le degré d'oxydation des éléments vanadium, gallium et germanium diminue. Contrairement à l'amorphisation du matériau, cette variation du degré d'oxydation est réversible puisque le degré d'oxydation de ces éléments augmente et diminue de nouveau durant les charges et décharges successives.

Références

- [1] Hamelet, S., Masquelier, C., Ouvrard, G., Zerrouki, M., Morcrette, M., Shu, J., Leriche, J.-B., Soudan, P., Belin, S.p., Elkaim, E. and Baudalet, F. In Operando Synchrotron XRD and XAS Characterization of Lithium Battery Electrodes. *Meeting Abstracts*, 2009, MA2009-02(7), 430.
- [2] Hwang, S.J., Fernandez, C., Amoureux, J.P., Han, J.W., Cho, J., Martin, S.W. and Pruski, M. Structural Study of $x\text{Na}_2\text{S} + (1-x)\text{B}_2\text{S}_3$ Glasses and Polycrystals by Multiple-Quantum MAS NMR of ^{11}B and ^{23}Na . *Journal of the American Chemical Society*, 1998, **120**(29), 7337-7346.
- [3] Egerton, R.F. Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope; 3rd edition. *Springer Science+Business Media*, 2011.
- [4] Cheng, F. and Chen, J. Transition metal vanadium oxides and vanadate materials for lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(27), 9841-9848.
- [5] Denis, S., Baudrin, E., Orsini, F., Ouvrard, G., Touboul, M. and Tarascon, J.M. Synthesis and electrochemical properties of numerous classes of vanadates. *Journal of Power Sources*, 1999, **81-82**(0), 79-84.
- [6] van der Laan, G. and Kirkman, I.W. The 2p absorption spectra of 3d transition metal compounds in tetrahedral and octahedral symmetry. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1992, **4**, 4189.
- [7] Wang, Z.L., Bentley, J. and Evans, N.D. Valence state mapping of cobalt and manganese using near-edge fine structures. *Micron*, 2000, **31**(4), 355-362.
- [8] Gloter, A., Serin, V., Turquat, C., Cesari, C., Leroux, C. and Nihoul, G. Vanadium valency and hybridization in V-doped hafnia investigated by electron energy loss spectroscopy. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 2001, **22**(2), 179-186.
- [9] Arevalo-Lopez, A.M. and Alario-Franco, M.A. Reliable Method for Determining the Oxidation State in Chromium Oxides. *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**(24), 11843-11846.
- [10] Sparrow, T.G., Williams, B.G., Rao, C.N.R. and Thomas, J.M. L3/L2 white-line intensity ratios in the electron energy-loss spectra of 3d transition-metal oxides. *Chemical Physics Letters*, 1984, **108**(6), 547-550.
- [11] GATAN, Instruction manuel - Parallel Detection Electron Spectrometer model 666.
- [12] Tencé, M. Laboratoire de physique des solides, Orsay.
- [13] Fallon, P. and Walsh, C.A. PEELS. *University of Cambridge, England*, 1996.
- [14] Grubbs, F.E. Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples. *Technometrics*, 1969, **11**(1), 1-21.
- [15] Danet, J. Les alliages Li_xSi : analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons et caractérisation électrochimique en accumulateur au lithium. *Thèse de Doctorat, Université de Nantes*, 2011.
- [16] Rossignol, C. Comportement à l'échelle atomique de vanadates de nickel comme électrode de batterie au lithium. *Thèse de Doctorat, Université de Nantes*, 2000.
- [17] Roisnel, T. Etude par spectroscopie d'absorption de rayons X de quelques composés d'intercalation graphitique d'halogénures métalliques. *Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux*, 1988.

- [18] Doucet, J. and Baruchel, J. Rayonnement synchrotron et applications. *Techniques de l'ingénieur CND : méthodes globales et volumiques*, 2011, base documentaire : TIB585DUO(ref. article : p2700).
- [19] Despujols, J. Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X. *Techniques de l'ingénieur Spectrométries*, 2000, base documentaire : TIB390DUO(ref. article : p2695).
- [20] Newville, M. IFEFFIT. *CARS, the Consortium for Advanced Radiation Sources*.
- [21] Stern, E.A., Sayers, D.E. and Lytle, F.W. Extended x-ray-absorption fine-structure technique. III. Determination of physical parameters. *Physical Review B*, 1975, **11**(12), 4836-4846.
- [22] Koningsberger, D.C. and Prins, R. *X-ray absorption: Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. 1987).
- [23] Robinet, L., Trcera, N., Pagés-Camagna, S., Spring, M. and Reguer, S. Analyse de la perte de couleur des peintures au smalt par spectroscopie d'absorption X. *Techniques de l'ingénieur La science au service de l'art et du patrimoine*(base documentaire : TIB579DUO ; ref. article : re211).
- [24] Smirnov, Y.M. and Finkel, V.A. Crystal Structure of Tantalum, Niobium, and Vanadium at 110-400°K. *Soviet Physics JETP*, 1966, **22**, 750.
- [25] Johrendt, D. Crystal and Electronic Structure of the Tetrahedral V4 Cluster Compounds GeV_4Q_8 (Q = S, Se). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1998, **624**(6), 952-958.
- [26] Kawada, I., Nakano-Onoda, M., Ishii, M., Saeki, M. and Nakahira, M. Crystal structures of V_3S_4 and V_5S_8 . *Journal of Solid State Chemistry*, 1975, **15**(3), 246-252.
- [27] Wiegers, G.A. Physical properties of first-row transition metal dichalcogenides and their intercalates. *Physica B+C*, 1980, **99**(1-4), 151-165.
- [28] Cooper, A. Precise lattice constants of germanium, aluminum, gallium arsenide, uranium, sulphur, quartz and sapphire. *Acta Crystallographica*, 1962, **15**(6), 578-582.
- [29] Ong, S.P., Chevrier, V.L., Hautier, G., Jain, A., Moore, C., Kim, S., Ma, X. and Ceder, G. Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials. *Energy & Environmental Science*, 2012, **4**(9), 3680-3688.
- [30] Bodenez, V., Dupont, L., Morcrette, M., Surcin, C., Murphy, D.W. and Tarascon, J.M. Copper Extrusion/Reinjection in Cu-Based Thiospinels by Electrochemical and Chemical Routes. *Chemistry of Materials*, 2006, **18**(18), 4278-4287.
- [31] Bodenez, V., Dupont, L., Laffont, L., Armstrong, A.R., Shaju, K.M., Bruce, P.G. and Tarascon, J.M. The reaction of lithium with CuCr_2S_4 -lithium intercalation and copper displacement/extrusion. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**(30), 3238-3247.
- [32] Rozier, P., Morcrette, M., Martin, P., Laffont, L. and Tarascon, J.M. Solid Solution $(\text{Li}_{1.3-y}\text{Cu}_y)\text{V}_3\text{O}_8$: Structure and Electrochemistry. *Chemistry of Materials*, 2005, **17**(5), 984-991.
- [33] Vaughey, J.T., Fransson, L., Swinger, H.A., Edström, K. and Thackeray, M.M. Alternative anode materials for lithium-ion batteries: a study of Ag_3Sb . *Journal of Power Sources*, 2003, **119-121**(0), 64-68.
- [34] Cabana, J., Monconduit, L., Larcher, D. and Palacín, M.R. Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Advanced Materials*, 2010, **22**(35), E170-E192.
- [35] Klein, F., Jache, B., Bhidé, A. and Adelhelm, P. Conversion reactions for sodium-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013.

Conclusion générale

Avec une centaine de publications disponibles concernant les batteries sodium-ion en 2010 et près de 1000 en ce début 2014, les batteries sodium-ions connaissent, dans le monde de la recherche, un intérêt nouveau.

Le travail de thèse qui a été réalisé s'inscrit dans ce mouvement de recherche et l'objectif de celui-ci était de trouver des nouveaux matériaux d'électrode négative pour batteries sodium-ion. Une recherche bibliographique d'importance et surtout une mise à jour régulière des données de la littérature ont été nécessaires pour mener à bien ce travail. Son caractère exploratoire a conduit à tester de nombreux matériaux, en partant de considérations théoriques, et en commençant par les matériaux d'alliages.

C'est ainsi que l'étain a été étudié en tant que matériau d'anode pour batterie sodium-ion. Ce matériau a été étudié sous forme de couches minces nanostructurées à partir de dépôts réalisés électrochimiquement de façon simple et peut coûteuse. Le matériau montre une capacité importante lors des premiers cycles, mais également une diminution importante de la capacité en cyclage. Les raisons de cette diminution de la capacité ont été étudiées et elles sont du même type que celles concernant l'étain en batterie lithium-ion. Elles sont liées à une expansion volumique importante du matériau durant la sodiation créant lors des cycles successifs des fractures mécaniques dans la couche de matériau. Ces fractures empêchent la bonne conduction électrique empêchant alors un nombre de zones croissant de réagir avec le sodium. Cet aspect étant inhérent à l'élément étain, d'autres matériaux ont été testés.

L'institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) ayant une longue histoire commune avec la chimie du soufre et de nombreuses compétences ayant été développées autour de ces matériaux, il a été décidé d'observer la réaction électrochimique du chalcogénure AV_4S_8 ($A=Ga, Ge$) en batterie sodium-ion. Celui-ci présente une capacité en fin de décharge de plus de 800 mAh/g et peut soutenir une capacité de 500 mAh/g pendant plus de 100 cycles (pour rappel la capacité du graphite en batterie lithium-ion est de 372 mAh/g). Une batterie complète, avec le composé Na_xFePO_4 en tant qu'électrode positive a été réalisée et a permis de contrôler les caractéristiques du composé dans des conditions proches de la réalité et pas uniquement en demi-pile.

Nous nous sommes également intéressés au mécanisme de réaction de ce composé avec le sodium. En plus des résultats électrochimiques, de nombreuses analyses (DRX, RMN, XAS, EELS, microscopie) ont été réalisées afin de mieux comprendre le mécanisme lié à ce matériau. Certaines ont nécessités de nombreuses expériences et la compilation de nombreuses techniques et compétences. C'est le cas de l'étude de l'évolution du rapport L3/L2 du vanadium qui est une étude très peu commune.

Ces nombreuses études n'ont malheureusement pas permis de conclure quant au mécanisme de réaction ni d'obtenir une équation de la réaction électrochimique du composé avec le sodium. Toutefois de nombreuses avancées ont été obtenues dans la compréhension de ce mécanisme proche d'un mécanisme de conversion et faisant intervenir tous les éléments. Ainsi, il a été démontré que lors de la première décharge électrochimique, le matériau subissait une amorphisation totale mais que les différents éléments restaient intimement liés. Parmi ceux-ci, les éléments A et V subissent une diminution de leur degré d'oxydation partiellement réversible et semblent entourés, en charge comme en décharge, par l'élément soufre.

Cela a été confirmé par l'observation d'autres structures soufrés qui ont une évolution électrochimique différente avec une capacité plus faible, un potentiel de réaction plus haut et une tenue en cyclage moins importante que dans le cas d' AV_4S_8 .

En ce qui concerne les perspectives, une optimisation de nombreux paramètres pourrait être réalisée notamment au niveau de la mise en forme du matériau. Mais surtout, AV_4S_8 appartient à la grande famille d'éléments chalcogénures dans laquelle les composés présentent la même structure lacunaire, qui, potentiellement, peuvent donner de très bons résultats en batterie sodium-ion. Ce travail a donc probablement permis d'ouvrir la voie à ces nombreux matériaux prometteurs.

Annexes

Annexe 1 : Exemple de resultats électrochimiques obtenus lors de tests réalisés sur le silicium

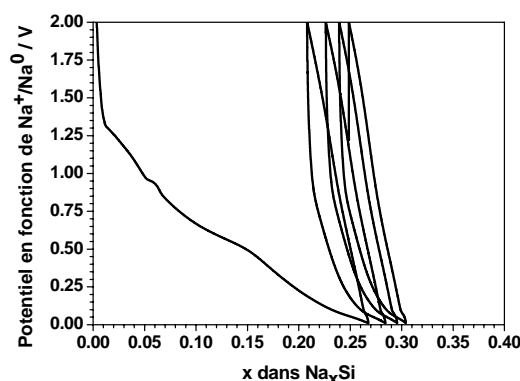


Figure A11 : Courbes galvanostatiques obtenues pour une electrode de silicium en batterie sodium-métal. L'électrolyte utilisé est 1M NaClO₄ dans le PC et la fenêtre de potentiel est 0-2V. L'électrode est composée à 80% de silicium nanométrique, à 12% de carbone et à 8% de CMC. Le régime est de C/50 et la masse de matière active de l'électrode est de 0,76 mg.

La réaction électrochimique ayant lieu durant la première décharge est attribuée au carbone. Comme il a été évoqué dans le chapitre 2, le silicium micrométrique n'a pas donné de meilleurs résultats. Le composé Li₁₅Si₄ a également été réalisé électrochimiquement en batterie lithium-métal puis les ions lithium ont été otés de ce composé et une batterie sodium-métal a été réalisée avec la même électrode comprenant alors du silicium amorphe. Aucun résultat intéressant n'a été obtenu comme il est possible de le voir ci-dessous. Tous les tests électrochimiques ont été réalisés à température ambiante.

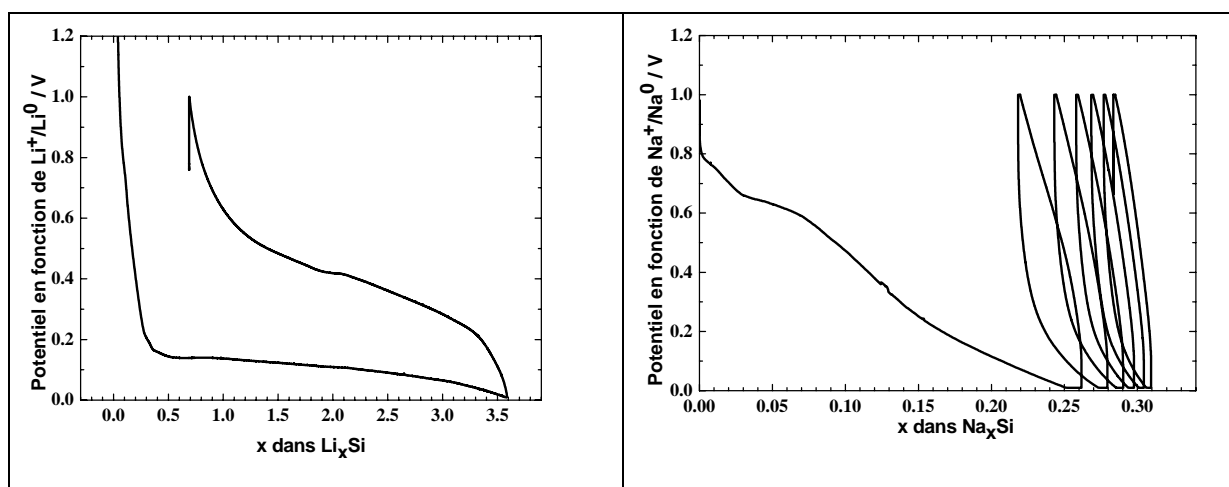


Figure A12 : Courbes galvanostatiques obtenues dans une batterie lithium-métal (C/50, électrolyte : LP30) puis dans une batterie sodium-métal (C/50, électrolyte : NaClO₄ dans PC)

faite à partir de l'électrode obtenue en fin de charge (Si amorphe). Electrode : 80% Si, 12% C, 8% CMC

Annexe 2 : courbes de cyclage galvanostatiques obtenues après application d'un pulse pour une électrode dense et une électrode dendritique.

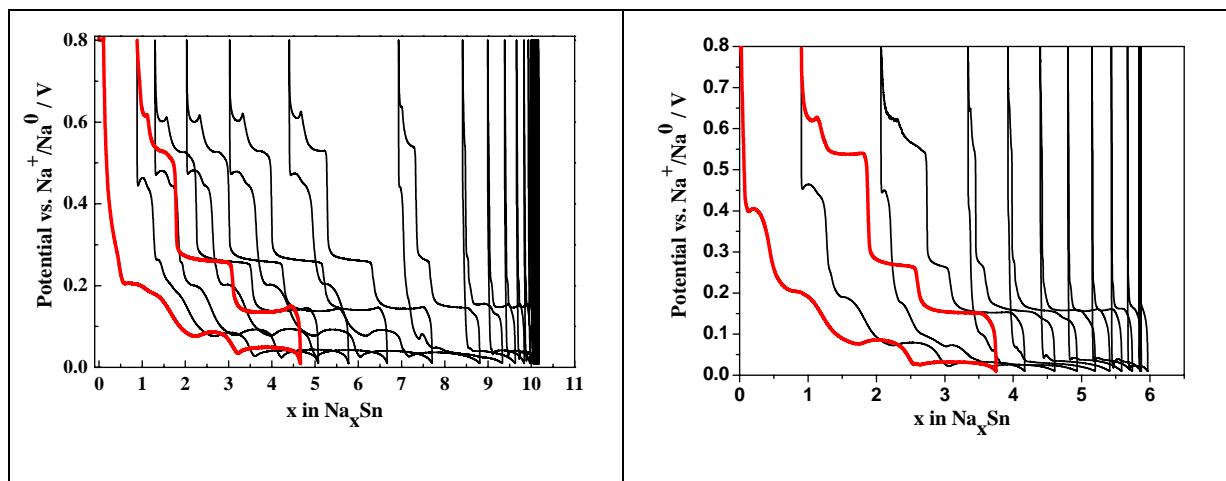


Figure A2 : Courbes galvanostatiques obtenues après un pulse de 1 mA durant 1 seconde pour une électrode d'étain dense (à gauche) et une électrode d'étain dendritique (à droite) en batterie sodium-métal. Pour plus de lisibilité, le premier cycle est représenté en rouge. Les caractéristiques de dépôts de l'étain sont décrites dans la partie II-2 du chapitre 2. Il s'agit de dépôts de 5 minutes dans les deux cas.

Annexe 3 : Indexations des pics obtenus en DRX pour les poudres GeV₄S₈ et GaV₄S₈

Raies de GeV₄S₈ :

Pattern#	1 Phase No:	1 Phase name: GVS											
No.	Code	H	K	L	Mult	Hw	ETA/M	2theta/TOF	Icalc	Iobs	Sigma	StrFactorA2	d-hkl
1	1	1	1	1	8	0.082777	0.601029	15.886	339.9	339.9	3.049	1892171.6250	5.574183
2	1	2	0	0	6	0.081506	0.601029	18.364	511.2	511.2	2.886	5118878.0000	4.827384
3	1	2	2	0	12	0.077984	0.601029	26.084	355.8	355.5	2.286	3677986.2500	3.413476
4	1	3	1	1	24	0.076241	0.601029	30.688	1140.2	1140.2	3.119	8289397.0000	2.911022
5	1	2	2	2	8	0.075770	0.601029	32.088	239.7	239.7	1.865	5745716.5000	2.787091
6	1	4	0	0	6	0.074305	0.601029	37.221	1181.4	1181.5	3.115	51838816.0000	2.413692
7	1	3	3	1	24	0.073568	0.601029	40.702	340.1	340.1	1.991	4524720.5000	2.214956
8	1	4	2	0	24	0.073381	0.601029	41.808	49.0	49.0	1.167	690564.0625	2.158872
9	1	4	2	2	24	0.072894	0.601029	46.016	419.4	419.4	2.114	7284212.0000	1.970771
10	1	3	3	3	8	0.072780	0.601029	48.984	157.9	157.9	0.524	9430369.0000	1.858061
11	1	5	1	1	24	0.072780	0.601029	48.984	639.1	639.1	2.123	12722263.0000	1.858061
12	1	4	4	0	12	0.073025	0.601029	53.658	1274.8	1275.1	3.210	61890064.0000	1.706738
13	1	5	3	1	48	0.073418	0.601029	56.329	0.0	0.0	0.000	13.0001	1.631954
14	1	6	0	0	6	0.073588	0.601029	57.202	6.5	6.5	0.129	724130.5625	1.609128
15	1	4	4	2	24	0.073588	0.601029	57.202	61.9	61.9	1.233	1724793.3750	1.609128
16	1	6	2	0	24	0.074462	0.601029	60.609	0.0	0.0	0.000	30.9016	1.526553
17	1	5	3	3	24	0.075318	0.601029	63.091	58.2	58.2	1.236	1991693.7500	1.472338
18	1	6	2	2	24	0.075642	0.601029	63.906	111.8	111.8	1.233	3930620.0000	1.455511
19	1	4	4	4	8	0.077123	0.601029	67.113	138.8	138.7	1.511	16149263.0000	1.393546
20	1	5	5	1	24	0.078433	0.601029	69.469	74.5	74.5	1.110	3088412.2500	1.351938
21	1	7	1	1	24	0.078433	0.601029	69.469	14.4	14.4	0.215	597359.5000	1.351938
22	1	6	4	0	24	0.078908	0.601029	70.245	62.9	62.9	1.001	2662630.2500	1.338875
23	1	6	4	2	48	0.081001	0.601029	73.318	202.2	202.2	1.648	4629171.0000	1.290173
24	1	7	3	1	48	0.082776	0.601029	75.589	90.5	90.5	0.900	2184889.2500	1.256944
25	1	5	5	3	24	0.082776	0.601029	75.589	68.6	68.6	0.682	3312424.7500	1.256944
26	1	8	0	0	6	0.086141	0.601029	79.326	102.5	102.5	1.462	21423160.0000	1.206846

Raies de GaV₄S₈ :

Pattern#	1 Phase No:	1 Phase name: GVS											
No.	Code	H	K	L	Mult	Hw	ETA/M	2theta/TOF	Icalc	Iobs	Sigma	StrFactorA2	d-hkl
1	1	1	1	1	8	0.172212	0.482324	15.877	391.3	391.3	3.031	2177988.0000	5.577429
2	1	2	0	0	6	0.170490	0.482324	18.353	428.3	428.0	2.886	4272133.5000	4.830195
3	1	2	2	0	12	0.165165	0.482324	26.068	363.4	363.3	2.657	3739299.0000	3.415464
4	1	3	1	1	24	0.162015	0.482324	30.670	1416.8	1417.9	3.555	10252656.0000	2.912717
5	1	2	2	2	8	0.161061	0.482324	32.069	278.6	279.8	2.240	6647875.0000	2.788715
6	1	4	0	0	6	0.157574	0.482324	37.199	1373.3	1373.3	3.400	59977100.0000	2.415098
7	1	3	3	1	24	0.155220	0.482324	40.677	336.5	336.4	2.109	4454911.5000	2.216246
8	1	4	2	0	24	0.154474	0.482324	41.783	79.2	78.9	1.257	1111374.1250	2.160129
9	1	4	2	2	24	0.151644	0.482324	45.988	437.2	437.3	2.198	7557471.0000	1.971919
10	1	5	1	1	24	0.149658	0.482324	48.954	697.6	696.2	2.558	13820997.0000	1.859143
11	1	3	3	3	8	0.149658	0.482324	48.954	172.4	172.0	0.632	10244668.0000	1.859143
12	1	4	4	0	12	0.146552	0.482324	53.624	1473.8	1473.3	3.452	71206464.0000	1.707732
13	1	5	3	1	48	0.144792	0.482324	56.294	4.0	4.0	1.026	53637.3672	1.632904
14	1	6	0	0	6	0.144220	0.482324	57.165	7.2	7.2	0.128	796589.7500	1.610065
15	1	4	4	2	24	0.144220	0.482324	57.165	68.4	68.7	1.216	1896917.7500	1.610065
16	1	6	2	0	24	0.142001	0.482324	60.570	0.0	0.0	0.000	0.0003	1.527442
17	1	5	3	3	24	0.140405	0.482324	63.050	70.3	70.3	1.395	2397225.0000	1.473196
18	1	6	2	2	24	0.139885	0.482324	63.865	113.5	113.6	1.136	3970812.5000	1.456359
19	1	4	4	4	8	0.137863	0.482324	67.069	198.0	197.9	1.791	22936120.0000	1.394357
20	1	7	1	1	24	0.136407	0.482324	69.422	16.2	16.2	0.203	666985.9375	1.352725
21	1	5	5	1	24	0.136407	0.482324	69.422	83.6	83.6	1.052	3449994.0000	1.352725
22	1	6	4	0	24	0.135933	0.482324	70.199	56.9	56.4	1.129	2396979.0000	1.339655
23	1	6	4	2	48	0.134094	0.482324	73.268	196.8	195.4	2.202	4485653.0000	1.290924
24	1	7	3	1	48	0.132777	0.482324	75.537	89.1	87.5	1.811	2140482.7500	1.257676
25	1	5	5	3	24	0.132777	0.482324	75.537	67.5	66.3	1.372	3243022.2500	1.257676
26	1	8	0	0	6	0.130709	0.482324	79.271	137.8	137.6	1.215	28794374.0000	1.207549

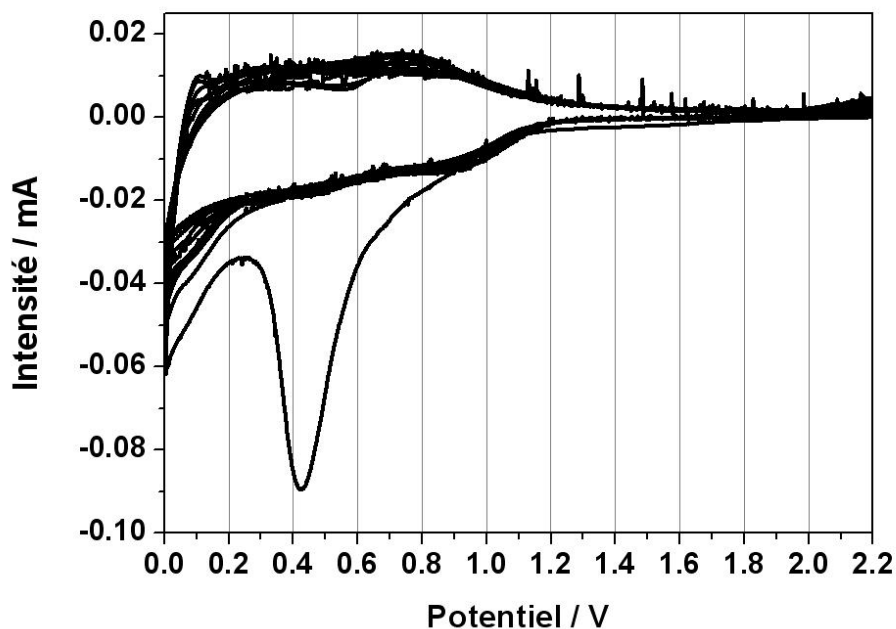
Annexe 4 : Voltampérométrie cyclique du carbone utilisé pour la mise en forme

Figure A4 : Voltampérométrie cyclique du Super P Conductive Carbone Black de chez TIMCAL[®] pour une vitesse d'évolution du potentiel de 0,025 mV/s. La masse active de carbone est d'1,5g. La contre-électrode est du sodium métal et l'électrolyte est 1M NaClO₄ dans PC.

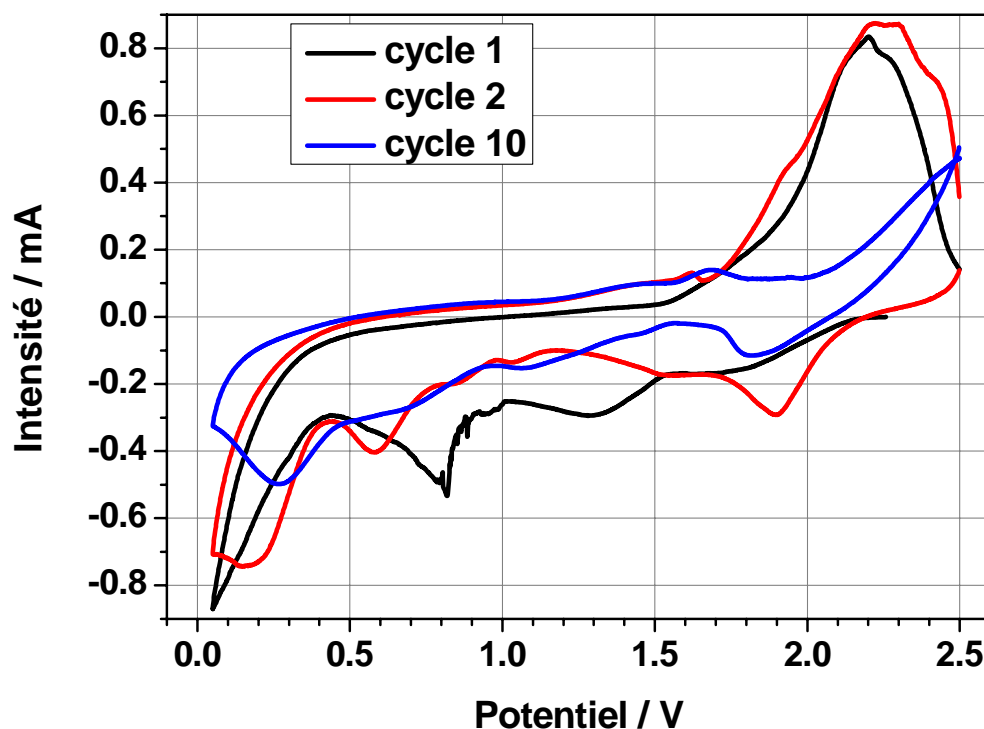
Annexe 5 : Voltampérométrie cyclique d'une électrode composite à base de soufre

Figure A5 : Voltampérométrie cyclique d'une électrode composite de soufre (15% C, 10% PVDF, 75% S) pour une vitesse d'évolution du potentiel de 0,2 mV/s. La masse active de soufre est de 0,5 g environ (electrolyte 1M NaClO₄ dans PC).

Contrairement au profil galvanostatique du soufre présenté dans le chapitre 3 partie III-2-a, la voltampérométrie cyclique représentée ici a pour fenêtre de potentiel 0,05-2,5 V. Par conséquent, les deux courbes sont difficilement comparables à partir de la fin du premier cycle. Ainsi, pour le deuxième cycle, le pic de réduction à 1,9 V n'est pas présent sur la Figure 75 car il est lié au pic d'oxydation se trouvant au delà de 2 V. Il est toutefois possible de reconnaître les multiples pics de réductions lors de la première décharge, les pics de réduction à bas potentiel pour les décharges suivantes et le pic d'oxydation commençant sous 2 V. La vitesse d'évolution du potentiel est forte, ce qui explique certainement certains légers décalages en potentiel entre cette figure et la Figure 75.

Annexe 6 : Préparation des électrodes de NaFePO_4 pour batterie complète

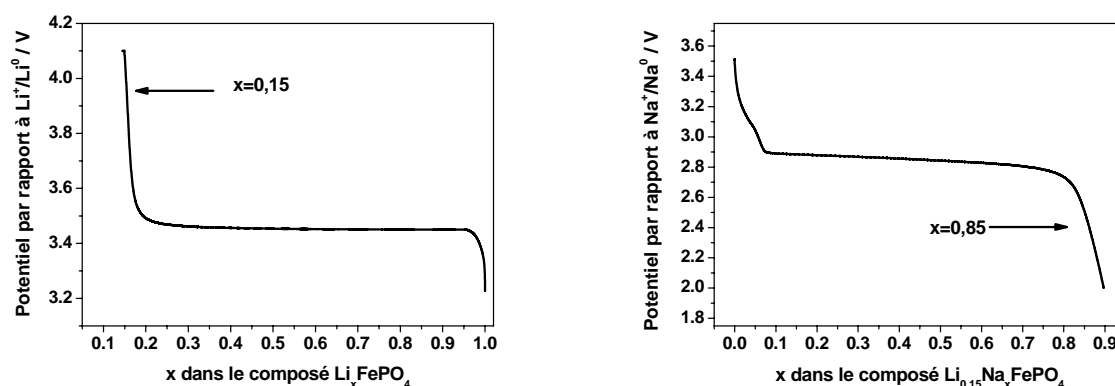


Figure A6 : Figures galvanostatiques obtenues pour l'extraction du lithium et l'insertion du sodium et conduisant aux structures $\text{Li}_{0.15}\text{FePO}_4$ puis $\text{Li}_{0.15}\text{Na}_{0.85}\text{FePO}_4$. L'électrode est ensuite utilisée dans la batterie complète qui est présentée dans le chapitre 3 partie IV-1. Le matériau initial est LiFePO_4 , Il a été mélangé avec 20% de carbone et 5% de liant. Dans le cas de la batterie lithium-métal, l'électrolyte utilisé est le LP30 (LiPF_6 1M dans EC :DMC) et la contre électrode est du lithium métal. Dans le cas de la batterie sodium-métal, l'électrolyte utilisé est NaClO_4 dans le PC et la contre-électrode est du sodium métal.

Annexe 7 : Diffraction des rayons X in situ : GaV₄S₈ et GeV₄S₈ durant la charge

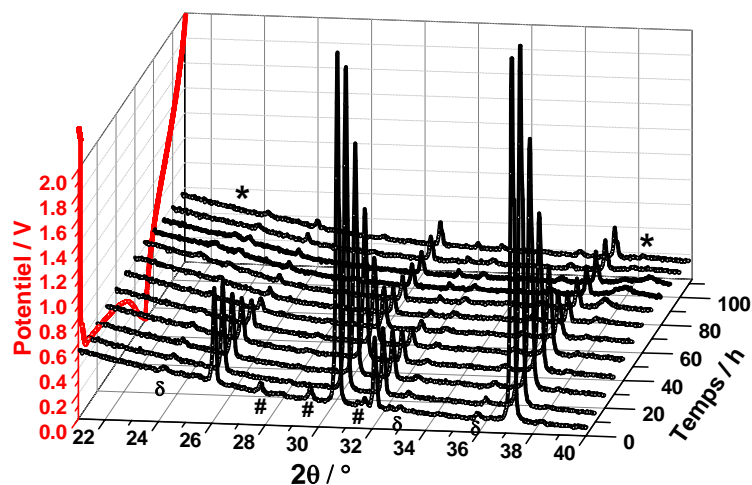


Figure A71 : Diagrammes de diffraction des rayons X collectés durant le premier cycle pour une cellule électrochimique Na/GaV₄S₈ déchargée à 0,05V à une vitesse de 1 Na en 5h.

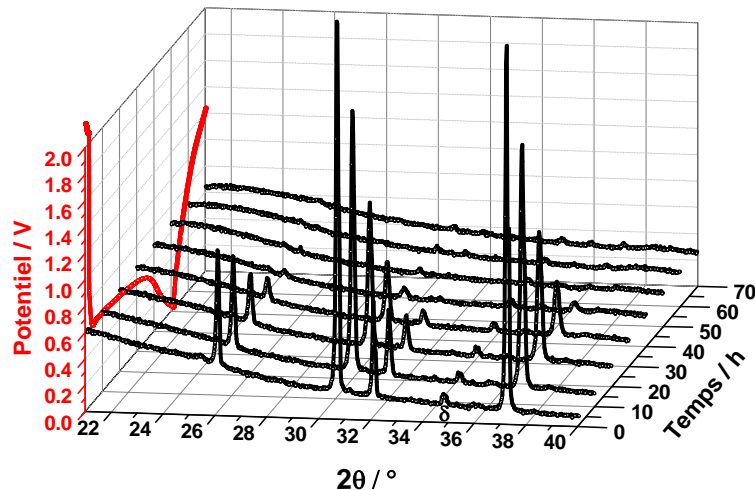


Figure A72 : Diagrammes de diffraction des rayons X collectés durant la première décharge et le début de la première charge pour une cellule électrochimique Na/GeV₄S₈ déchargée à 0,05V à une vitesse de 1 Na en 3h.

Annexe 8 : Les signaux EXAFS obtenus pour GeV_4S_8 au seuil K du germanium et du vanadium.

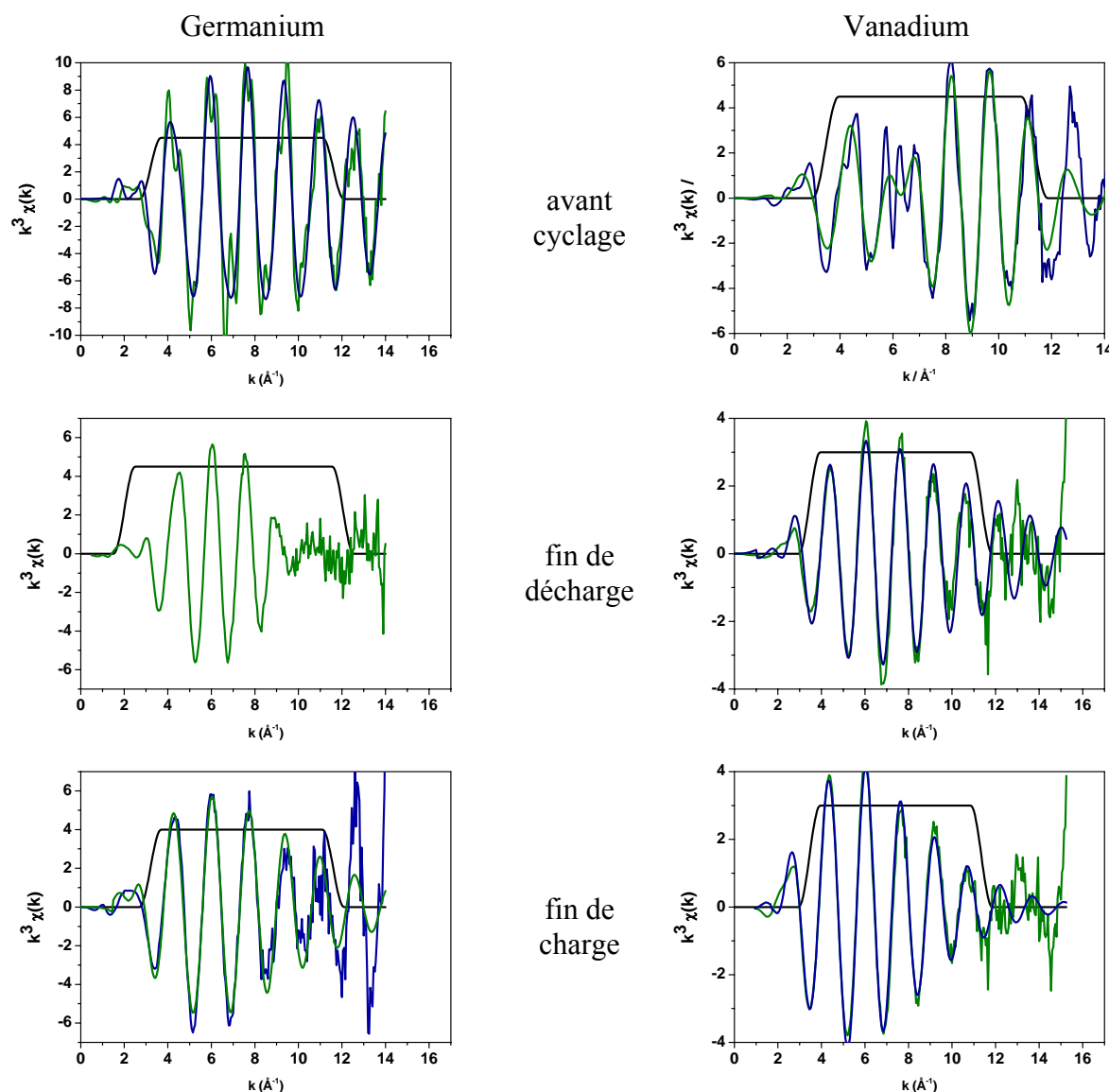


Figure A8 : Figures EXAFS obtenues au seuil k du germanium et du vanadium pour le matériau. De haut en bas : avant cyclage, après la première décharge et après la première charge. En vert est représenté le signal EXAFS, en bleu la modélisation et en noir la fenêtre utilisée. Dans le cas du germanium en décharge, la modélisation n'a pas été concluante. Elle n'est donc pas représentée.

RECHERCHE EXPLORATOIRE DE NOUVEAUX MATERIAUX D'ELECTRODE NEGATIVE POUR BATTERIE SODIUM-ION

Les accumulateurs lithium-ion sont devenus indispensables ces dernières années. Pour des raisons d'accès aux ressources et de coût de l'élément alcalin, un nouveau champ de recherche s'intéressant aux accumulateurs sodium-ion a récemment émergé. Parmi les grands défis posés par ce nouveau dispositif, le travail développé durant cette thèse a pour but l'exploration de nouveaux matériaux d'électrode négative. Deux types de matériaux ont été étudiés : l'étain métallique, et les chalcogénures AV_4S_8 ($A=Ga, Ge$).

L'étain a été obtenu sous forme dense ou dendritique par dépôt électrochimique. En batterie sodium-ion, ce matériau présente des propriétés intéressantes, puisque durant la première décharge, une capacité spécifique de 1 Ah/g à un potentiel de réaction inférieur à 0,6 V par rapport à Na^+/Na^0 est obtenue. Cependant, une expansion volumique de 350% durant la sodiation entraîne une perte importante de capacité qui passe sous les 100 mAh/g après une dizaine de cycles.

Les chalcogénures AV_4S_8 ($A=Ga, Ge$) ont été le principal sujet d'étude de ce travail de thèse. Le mécanisme de réaction avec le sodium, proche d'un mécanisme de conversion, a été étudié par diffraction des rayons X *in situ*, par spectroscopie d'absorption des rayons X et par spectroscopie de perte d'énergie des électrons afin d'observer l'évolution du degré d'oxydation des éléments intervenant dans la réaction avec le sodium. Ces matériaux possèdent des caractéristiques électrochimiques remarquables, avec une capacité spécifique initiale de plus de 800 mAh/g à bas potentiel et une très bonne tenue en cyclage.

Mots-clés : Accumulateur Na-ion, électrode négative, étain, GaV_4S_8 , GeV_4S_8 , chalcogénure, spectroscopie de perte d'énergie des électrons, spectroscopie d'absorption des rayons X, diffraction des rayons X *in situ*.

EXPLORATORY RESEARCH OF NEW NEGATIVE ELECTRODE MATERIALS FOR SODIUM-ION BATTERY

Lithium-ion batteries have become essential in recent years. Due to both the difficult access and the cost of the alkaline element, a new field of research concerning sodium-ion batteries has recently emerged. Among the major challenges inherent to this new battery type, the aim of the work developed during this PhD thesis is to explore new negative electrode materials. Two material types have been studied: metallic tin, and the chalcogenides AV_4S_8 ($A=Ga, Ge$).

Tin was obtained with dense or dendritic form by electrochemical deposition. In sodium-ion battery, this material presents interesting properties since during the first discharge, a specific capacity of 1 Ah/g at a working potential below 0.6 V relative to Na^+/Na^0 can be obtained. However, a volume expansion of 350% during the sodiation causes a significant capacity loss, which is under 100 mAh/g after around ten cycles.

The AV_4S_8 chalcogenides ($A = Ga, Ge$) have been the main subject of this PhD thesis. The reaction mechanism with sodium, close to a conversion mechanism, has been studied by *in situ* X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy and electron energy loss spectroscopy in order to observe the oxidation number evolution of the elements involved in the reaction with sodium. These materials exhibit remarkable electrochemical properties, with an initial specific capacity of more than 800 mAh/g at low potential with excellent capacity retention upon cycling.

Keywords : Na-ion batteries, negative electrode, tin, GaV_4S_8 , GeV_4S_8 , chalcogenide, electron energy loss spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy, *in situ* X-ray diffraction.